

# DOKTORI ÉRTEKEZÉS

*Fenolszármazékok meghatározása különböző vízminták  
oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában, a  
gázkromatográfia-tandem tömegspektrometria  
alkalmazásával*

**Faludi Tamás**

Okleveles vegyész

**Témavezető: Perlné Dr. Molnár Ibolya**

Professzor emerita, D.Sc.

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

Analitikai Kémiai Tanszék, Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpont



**Eötvös Loránd Tudományegyetem**

**Kémia Doktori Iskola**

Iskolavezető: Dr. Inzelt György

**Analitikai, Kolloid- és Környezetkémia, Elektrokémia Doktori Program**

Programvezető: Dr. Záray Gyula

**Budapest**

**2015**

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani számos embernek, akik támogatása nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre:

Elsőként szeretném kifejezni hálámat témavezetőmnek, **Perlné Dr. Molnár Ibolya** egyetemi tanárnak az elmúlt 5 évben nyújtott felbecsülhetetlen szakmai és emberi támogatásáért, kitüntető bizalmáért.

Köszönettel tartozom **Dr. Záray Gyula** egyetemi tanárnak, a Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpont vezetőjének, valamint **Dr. Láng Győző** és **Dr. Salma Imre** egyetemi tanároknak, az Analitikai Kémiai Tanszék korábbi és jelenlegi vezetőjének, hogy munkámat lehetővé tették.

Köszönettel tartozom **Zsigrainé Dr. Vasanits Anikó** adjunktusnak az elmúlt években nyújtott tanácsaiért.

Hálával tartozom **Dr. Balogh Csillának** és **Dr. Serfőző Zoltánnak**, az MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézetében dolgozó kutatóknak, hogy a Balaton-víz méréseket lehetővé tették, és a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telep munkatársainak, hogy munkámhoz szennyvízmintákat biztosítottak.

Az elmúlt években számos diákkal dolgozhattam együtt. Közülük szeretném kiemelni **dr. Molnár Borbálát**, **Dr. Andrási Nórát** és **Dr. Helenkár Andrást**, akiktől nagyon sok segítséget és támogatást kaptam.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak, hogy bátorítottak, támogattak az évek során.

## Tartalomjegyzék

<b>Köszönetnyilvánítás.....</b>	<b>2</b>
<b>Tartalomjegyzék .....</b>	<b>3</b>
<b>Rövidítések jegyzéke .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Bevezetés.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. A fenolszármazékok jellemzése .....</b>	<b>8</b>
2.1.1. Alapvető tulajdonságaik .....	8
2.1.2. Felhasználási területeik .....	10
<b>2.2. Fenolszármazékok a vízi környezetben .....</b>	<b>11</b>
2.2.1. Jelenlétük szennyvizekben .....	12
2.2.2. Jelenlétük felszíni vizekben, vízi élővilágra gyakorolt hatásai .....	14
2.2.3. Jelenlétük ivóvízben .....	17
<b>2.3. Analitikai eljárások a fenolszármazékok meghatározására vízmintákban.....</b>	<b>18</b>
2.3.1. Extrakciós technikák .....	24
2.3.1.1. Extrakciós technikák az oldatfázis elemzésére.....	24
2.3.1.2. Extrakciós technikák a szuszpendált lebegőanyag elemzésére .....	26
2.3.2. Meghatározási módszerek .....	27
2.3.2.1. Folyadékkromatográfia.....	27
2.3.2.2. Gázkromatográfia .....	28
2.3.2.3. Egyéb technikák .....	29
2.3.3. Összefoglalás.....	29
<b>3. Célkritériumok .....</b>	<b>31</b>
<b>4. Kísérleti rész.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Felhasznált anyagok .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. Alkalmazott módszerek és eszközök .....</b>	<b>32</b>
4.2.1. Törzs- és munkaoldatok .....	32
4.2.2. Mintavétel.....	33
4.2.2.1. Balaton-víz .....	33
4.2.2.2. Szennyvíz .....	34
4.2.2.3. Duna-víz .....	34
4.2.2.4. Ivóvíz .....	34

4.2.3. Minta-előkészítés .....	34
4.2.3.1. A vízminták oldatfázisának szilárdfázisú extrakciója .....	35
4.2.3.2. A vízminták szuszpendált lebegőanyagának ultrahanggal segített extrakciója .....	35
4.2.3.3. Származékképzés.....	36
4.2.4. GC-MS/(MS) analízis .....	37
4.2.4.1. Gázkromatográfiás körülmények .....	37
4.2.4.2. Tömegspektrometriás paraméterek.....	37
<b>5. Eredmények és értékelésük .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1. A fenolok fragmentációs és származékképzési tanulmánya .....</b>	<b>39</b>
5.1.1. A fenolok trimetil-szilil származékainak fragmentációja .....	39
5.1.2. A fenolok <i>terc</i> -butil-dimetil-szilil származékainak fragmentációja.....	45
5.1.3. Különböző szililező szerek hatékonyságának összevetése .....	49
5.1.4. Tandem-tömegspektrometriás meghatározási módszer (MRM) fejlesztése .....	52
<b>5.2. A GC-MS/(MS)-módszer analitikai teljesítményjellemzőinek meghatározása ...</b>	<b>56</b>
5.2.1. Az FS, SIM és MRM adatgyűjtési üzemmódok összevetése.....	56
5.2.2. A szilárdfázisú extrakció hatékonyságának vizsgálata .....	58
5.2.3. Az ultrahanggal segített extrakció hatékonyságának vizsgálata .....	60
<b>5.3. Fenolszármazékok analízise különböző eredetű vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában .....</b>	<b>62</b>
5.3.1. A Balaton fenolszennyezettségének feltérképezése .....	62
5.3.1.1. A fenolszármazékok koncentrációjának térbeli és időbeli változása .....	62
5.3.1.2. A fenolszármazékok megoszlása az oldatfázis és az SPM között.....	66
5.3.2. A Dél-pesti Szennyvíztisztító szennyvízmintáinak elemzése .....	69
5.3.3. Duna-víz elemzése .....	74
5.3.4. Ivóvíz elemzése .....	78
<b>6. Összefoglalás .....</b>	<b>80</b>
<b>7. Summary .....</b>	<b>81</b>
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>82</b>
<b>Az értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények .....</b>	<b>99</b>
<b>A témában megjelent egyéb közlemények.....</b>	<b>99</b>
<b>Az értekezés témájában megtartott előadások .....</b>	<b>100</b>
<b>Az értekezés témájában bemutatott poszter .....</b>	<b>100</b>

## Rövidítések jegyzéke

<b>AED</b>	Atomemissziós detektor (atomic emission detector)
<b>AMU</b>	Atomi tömeg egység (atomic mass unit)
<b>BA</b>	Biszfénol-A
<b>BSA</b>	<i>N,O</i> -bisz(trimetil-szilil)-acetamid
<b>BSTFA</b>	<i>N,O</i> -bisz(trimetil-szilil)-trifluor-acetamid
<b>CE</b>	Kapilláris elektroforézis (capillary electrophoresis)
<b>CID</b>	Ütközéssel indukált disszociáció (collision induced dissociation)
<b>CRM</b>	Bizonylatolt referencia minta (certified reference material)
<b>DAD</b>	Diódasoros detektor (diode-array detector)
<b>ECD</b>	Elektronbefogásos detektor (electron capture detector)
<b>EDC</b>	Endokrin diszruptor vegyület (endocrine disruptor compound)
<b>EI</b>	Elektronütközéses ionizáció (electron impact ionization)
<b>ELISA</b>	Enzimhez kötött immunoszorbens próba (enzyme-linked immunosorbent assay)
<b>EPA</b>	(Amerikai) Környezetvédelmi Hivatal (Environmental Protection Agency)
<b>ESI</b>	Elektroszpré ionizáció (electrospray ionization)
<b>FS</b>	Pásztázó adatgyűjtés (full scan)
<b>FTAH</b>	Fenil-trimetil-ammónium-hidroxid
<b>GC</b>	Gázkromatográfia (gas chromatography)
<b>HLB</b>	Hidrofil-lipofil kiegyensúlyozott (hydrophilic-lipophilic balanced)
<b>HMDS</b>	Hexametil-diszilazán
<b>HPLC</b>	Nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (high performance liquid chromatography)
<b>HS</b>	Gőztéranalízis (headspace sampling)
<b>IC</b>	Ionkromatográfia (ion chromatography)
<b>ILQ</b>	Az adott műszer meghatározási határa (instrumental limit of quantification)
<b>JDS</b>	Duna Expedíció (Joint Danube Survey)
<b>KF</b>	Klór-fenolok
<b>K<sub>ow</sub></b>	Oktanol-víz megoszlási hányados
<b>LLME</b>	Folyadék-folyadék mikroextrakció (liquid-liquid microextraction)
<b>LLE</b>	Folyadék-folyadék extrakció (liquid-liquid extraction)
<b>LOD</b>	Kimutatási határ (limit of detection)

<b>LOQ</b>	Meghatározási határ (limit of quantification)
<b>LVI</b>	Nagyterfogatú mintabevitel (large volume injection)
<b>MASE</b>	Membránnal segített oldószeres extrakció (membrane-assisted solvent extraction)
<b>MEPS</b>	Mikroextrakció fecskendőbe töltött szorbenssel (microextraction by packed sorbent)
<b>MF</b>	Metil-fenolok
<b>MRM</b>	Többszörös reakciókövetés adatgyűjtés (multiple reaction monitoring)
<b>MS</b>	Tömegspektrometria (mass spectrometry)
<b>MS/MS</b>	Tandem tömegspektrometria (tandem mass spectrometry)
<b>MSTFA</b>	<i>N</i> -metil- <i>N</i> -(trimetil-szilil)-trifluor-acetamid
<b>MTBSTFA</b>	<i>N</i> -metil- <i>N</i> -( <i>terc</i> -butil-dimetil-szilil)-trifluor-acetamid
<b>NF</b>	Nitro-fenolok
<b>NCI</b>	Negatív kémiai ionizáció (negative chemical ionization)
<b>PAH</b>	Poliaromás szénhidrogének (polyaromatic hydrocarbons)
<b>PLE</b>	Nyomás alatt végzett oldószeres extrakció (pressurized liquid extraction)
<b>PS-DVB</b>	Poli(sztírol-divinil-benzol)
<b>SBSE</b>	Keverőbabás extrakció (stir-bar sorptive extraction)
<b>SFI</b>	Szelektív fragmens ion (selective fragment ion)
<b>SIM</b>	Szelektív ionkövetés adatgyűjtés (selective ion monitoring)
<b>SPE</b>	Szilárfázisú extrakció (solid-phase extraction)
<b>SPM</b>	Szuszpendált lebegőanyag (suspended particulate matter)
<b>SPME</b>	Szilárfázisú mikroextrakció (solid-phase microextraction)
<b>TD</b>	Hődeszorpció (thermal desorption)
<b>tBDMS</b>	<i>Terc</i> -butil-dimetil-szilil
<b>TFA</b>	Trifluor-ecetsav
<b>TK</b>	Triklozán
<b>TMS</b>	Trimetil-szilil
<b>TMSDMC</b>	Trimetil-szilil- <i>N,N</i> -dimetil-karbamát
<b>UHPLC</b>	Ultra-nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (ultra high performance liquid chromatography)
<b>WFD</b>	(Európai) Víz Keretirányelv (Water Framework Directive)
<b>WHO</b>	Egészségügyi Világszervezet (World Health Organization)
<b>WWTP</b>	Szennyvíztisztító telep (wastewater treatment plant)

## 1. Bevezetés

Napjaink egyik legfontosabb globális környezetvédelmi gondja a mérgező szerves vegyületek széleskörű elterjedtsége a vízi környezetben. A felszíni vizek elszennyeződése különösen aggasztó, mivel ennek következtében a vegyi anyagok a kibocsátásuk helyszínétől nagy távolságra is eljuthatnak, károsíthatják a vízi ökoszisztémát, valamint megjelenhetnek az ivóvízben, nagy egészségügyi kockázatot okozva ezzel [1].

A felszíni vizekben előforduló szerves szennyező anyagok nagy csoportját a fenol különböző – részben antropogén eredetű – származékai alkotják. A klór-, nitro- és alkil-fenolokat, valamint a biszfenol-A-t és a triklozánt széleskörűen alkalmazzák világszerte az ipari termelés számos területén alapanyagként vagy kísérővegyületként. E vegyületek közvetlenül, leggyakrabban szennyvíztisztítók elfolyó vizével [2], vagy közvetve, bizonyos felületaktív anyagok, gyógyszerek, pigmentek és növényvédő szerek bomlása révén [3-5] juthatnak a vízi környezetbe. Mivel számos fenolszármazékról bebizonyosodott, hogy az élőlények endokrin rendszerét károsító hatású [6,7] és toxikus a vízi élővilág egyes tagjaira [8,9], ezért az elmúlt néhány évtizedben egyre nagyobb figyelmet kapott jelenlétük a felszíni vizekben [5,10-14]. Jelentőségüket – mint vízszennyezők – jelzi, hogy több fenolvegyület is szerepel az EPA, illetve az Európai Unió elsődleges szennyezőket tartalmazó listáján [15,16].

Míg a különböző fenolszármazékok koncentrációjáról a vízi környezet oldat- (azaz 0,45  $\mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű szűrőn átszűrhető [16]) fázisában egyre több adat áll rendelkezésre az analitikai módszerek fejlődésének köszönhetően, egyelőre kevesebb figyelem irányult a szuszpendált lebegőanyag (SPM) fenoltartalmának vizsgálatára, annak ellenére, hogy bizonyos fenolvegyületek nagy hidrofobicitásuk következtében hajlamosak lehetnek az SPM-hez kötődni [17,18].

Annak érdekében, hogy az eddiginél pontosabb képet kaphassunk a fenolszármazékok jelenlétéről a vízi környezetben, olyan analitikai módszerekre van szükség, melyekkel ezek a vegyületek a legkülönbözőbb vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában – a ng/L koncentrációtartományban is – megfelelő pontossággal és reprodukálhatósággal, lehetőleg költséghatékonyan mérhetők.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A fenolszármazékok jellemzése

#### 2.1.1. Alapvető tulajdonságaik

A fenolszármazékok szerkezetileg a fenolból levezethető, egy vagy több hattagú aromás gyűrűt és aromás hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek. Fizikai-kémiai tulajdonságaik tág határok között változhatnak szubsztituens csoportjaik számától és jellegétől függően. Néhány potenciális vízszennyezőként számon tartott, a doktori munkám tárgyául választott vegyület legfontosabb jellemzőit az 1. táblázat, szerkezeti képleteiket az 1. ábra tartalmazza.

**1. táblázat** A vizsgált fenolszármazékok legfontosabb adatai

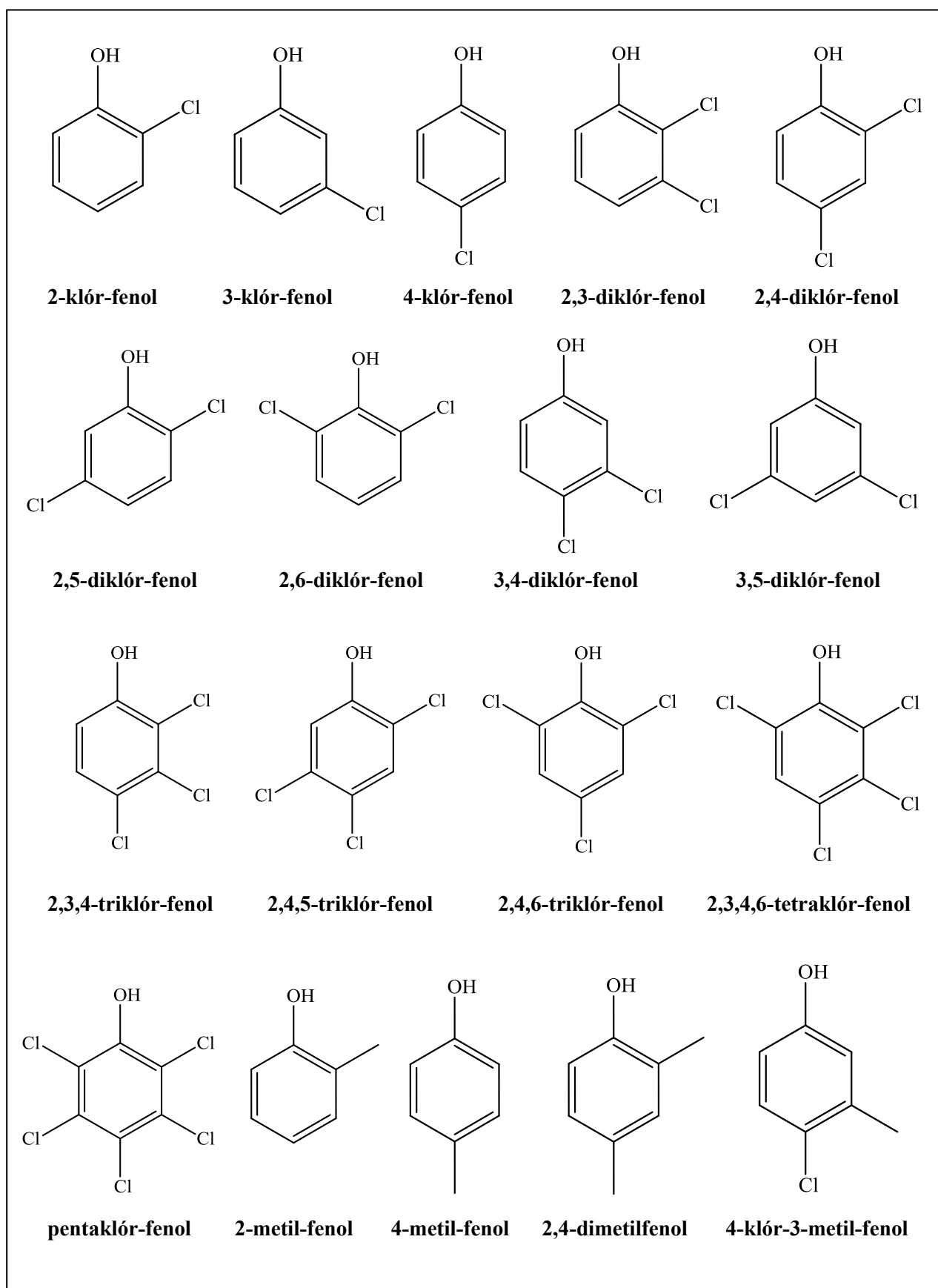
Vegyület	CAS-szám	Moláris tömeg, g/mol	pK <sub>a</sub> <sup>1</sup> (25 °C), [19]	log K <sub>ow</sub> <sup>2</sup> (25 °C), [19]	Vízdoldhatóság (25 °C), [19], g/L
2-klór-fenol	95-57-8	128,56	8,49	2,17	20
3-klór-fenol	108-43-0	128,56	8,85	2,50	22
4-klór-fenol	106-48-9	128,56	9,18	2,40	27
2,3-diklór-fenol	576-24-9	163,00	6,44	3,15	8,22
2,4-diklór-fenol	120-83-2	163,00	7,68	3,20	4,50
2,5-diklór-fenol	583-78-8	163,00	6,45	3,20	2 <sup>[20]</sup>
2,6-diklór-fenol	87-65-0	163,00	6,80	2,86	2,65
3,4-diklór-fenol	95-77-2	163,00	7,39	3,37	9,26
3,5-diklór-fenol	591-35-5	163,00	6,92	3,20	7,39
2,3,4-triklór-fenol	15950-66-0	197,45	7,66	3,80	0,500
2,4,5-triklór-fenol	95-95-4	197,45	7,43	3,72	0,948
2,4,6-triklór-fenol	88-06-2	197,45	7,42	3,69	0,434
2,3,4,6-tetraklór-fenol	58-90-2	231,89	5,38	4,45	0,183
pentaklór-fenol	87-86-5	266,34	4,92	5,05	0,014
2-metil-fenol	95-48-7	108,14	10,26	1,98	26
4-metil-fenol	106-44-5	108,14	10,26	1,96	20
2,4-dimetil-fenol	105-67-9	122,16	10,6	2,35	8,80
4-klór-3-metil-fenol	59-50-7	142,58	9,55 <sup>[21]</sup>	3,10 <sup>[22]</sup>	3,83 <sup>[23]</sup>
4-klór-3,5-dimetil-fenol	88-04-0	156,61	9,7 <sup>[20]</sup>	3,27 <sup>[24]</sup>	0,250 <sup>[20]</sup>
4-n-oktil-fenol	1806-26-4	206,32	9,9-10,9 <sup>[25]</sup>	4,12	0,013
4-n-nonil-fenol	104-40-5	220,35	10,7 <sup>[26]</sup>	4,48	0,005
4-nonil-fenol izomerek <sup>3</sup>	84852-15-3	220,35	~10 <sup>[27]</sup>	~5,4 <sup>[27]</sup>	~0,006 <sup>[27]</sup>
2-nitro-fenol	88-75-5	139,11	7,23 <sup>[28]</sup>	1,77 <sup>[24]</sup>	2,5 <sup>[20]</sup>
4-nitro-fenol	100-02-7	139,11	7,15 <sup>[28]</sup>	1,92 <sup>[24]</sup>	15,6 <sup>[20]</sup>
triklozán	3380-34-5	289,54	7,80 <sup>[29]</sup>	4,76 <sup>[29]</sup>	0,010 <sup>[20]</sup> (20 °C)
biszfenol-A	80-05-7	228,29	9,6-11,3 <sup>[30]</sup>	3,32 <sup>[22]</sup>	0,300 <sup>[31]</sup>

**Jelölések:** <sup>1</sup> Savi disszociációs állandó negatív logaritmus; <sup>2</sup> Oktanol-víz megoszlási hányados;

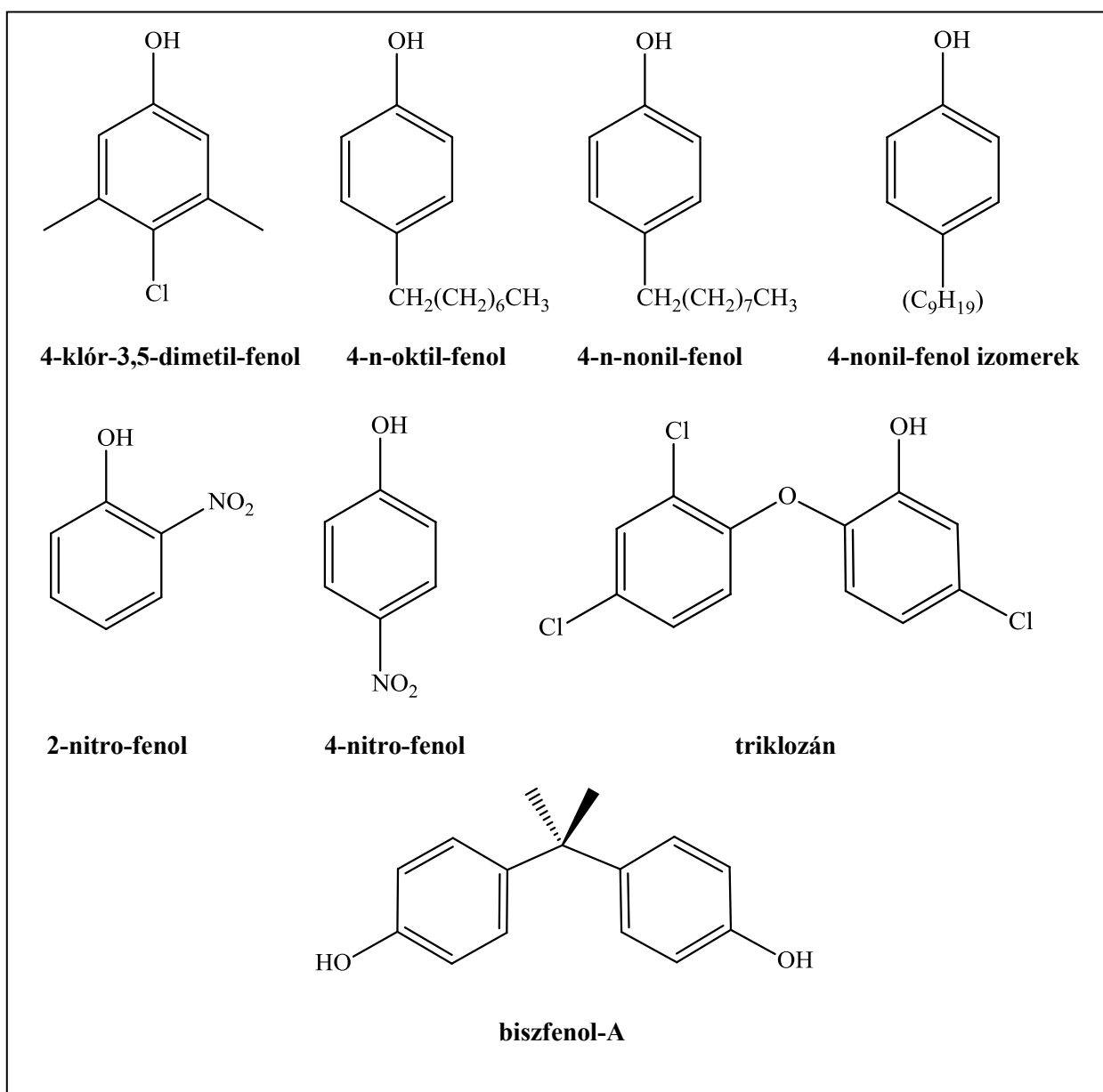
<sup>3</sup> elágazó nonil-csoporttal rendelkező 4-nonil-fenol izomerek elegye (ún. technikai elegy)



**1. ábra** A vizsgált fenolszármazékok szerkezeti képletei



### 1. ábra (folytatás) A vizsgált fenolszármazékok szerkezeti képletei



#### 2.1.2. Felhasználási területeik

A fenolszármazékokat széles körben alkalmazzák, számos iparágban. A klór-fenolok mind fontos kiindulási anyagai, mind közttermékei bizonyos növényvédő szerek, gyógyszerek, valamint pigmentek szintézisének. Antibakteriális hatásuknak köszönhetően elterjedt tartósító- és fertőtlenítőszer a fa- és textiliparban [4,32].

A krezolokat többek között fertőtlenítőszer, illatanyagok és robbanószer szintéziséhez használják, emellett kenőolajok és gumiipari termékek tartósítására is

alkalmasak [33]. A nitro-fenolok gyógyszerek, gombaölőszerek és pigmentek gyártásának alapanyagai [34].

A para-helyzetben szubsztituált nonil- és oktil-fenolok különböző – elágazó láncú alkilcsoportot tartalmazó – izomereit az alkil-fenol-etoxilátok szintéziséhez alkalmazzák [35]. A globális alkil-fenol-etoxilát termelés közel 80 %-át a nonil-, 20 %-át az oktil-fenol-etoxilátok adják [12]. E vegyületek a legfontosabb nemionos tenzidek közé tartoznak, és világszerte detergensként, valamint emulgeáló- és diszpergálószerként használatosak az iparban, a mezőgazdaságban és a háztartásokban egyaránt [11]. Bár egyes bomlástermékeik toxicitása és bioakkumulációs készsége miatt az Európai Unióban 2003 óta több felhasználási területen (elsősorban a háztartási tisztítószerekben) korlátozzák alkalmazásukat [36], még mindig elterjedt felületaktív anyagoknak számítanak.

A széles spektrumú antibakteriális hatású triklozán számos háztartási vegyszer – többek között tisztítószerek, fogkrémek, szájvizek és szappanok – kísérővegyülete [37].

A legfontosabb, iparban alkalmazott fenolszármazék a biszfenol-A, mely polikarbonátok és különböző epoxi gyanták monomerjeként számos használati tárgyban és csomagolóanyagban megtalálható [14,38]. Globális termelése 2015-ben egy előrejelzés szerint meghaladhatja az évi 5,4 millió tonnát [39].

## **2.2. Fenolszármazékok a vízi környezetben**

A szerves szennyezőanyagok koncentrációját és megoszlását a vízi környezet különböző fázisai között a kibocsátásuk mértéke mellett számos – az adott víztestre és vizsgált vegyületre jellemző – paraméter együttesen határozza meg. Ezen változók közé tartozik többek között a közeg hőmérséklete, pH-ja, ionerőssége, oldott szerves szén-, illetve szuszpendált lebegőanyag-tartalma, valamint az adott vegyület vízzoldhatósága (mely általában jól korrelál a vegyület oktanol-víz megoszlási hányadosának logaritmusával kifejezett hidrofobicitással) [40].

Az egyes szerves vízszennyezők fázisok közötti megoszlásának előrejelzéséhez jó támpontot adhat az Európai Unió Víz Keretirányelvéhez (WFD) kapcsolódó egyik mintavételezési ajánlás: e szerint a nagy hidrofobicitású ( $\log K_{ow} > 5$ ) szerves vegyületek elsődlegesen az SPM-ben (és az üledékben), míg a kevésbé hidrofób ( $\log K_{ow} < 3$ ) anyagok

az oldatfázisban dúsulnak, a köztes tartományba eső szennyezők pedig feltehetőleg változó arányban oszlanak meg a vizek oldatfázisa és szuszpendált lebegőanyaga között [41].

Mivel az egyes fenolszármazékok hidrofobicitása nagymértékben különbözik (az általam vizsgált vegyületekre  $\log K_{ow} = 1,77-5,4$ ; 1. táblázat), ezért annak érdekében, hogy teljes képet kaphassunk a fenolok jelenlétéről a vízi környezetben, a vizek oldatfázisának és szuszpendált lebegőanyagának szennyezőivel egyaránt érdemes foglalkozni.

### 2.2.1. Jelenlétük szennyvizekben

A fenolszármazékok – változatos alkalmazási területeik következtében – megtalálhatóak nyers ipari, illetve kommunális szennyvizekben, és sok esetben szennyvíztisztítók elfolyó vizében is. A 2. táblázat áttekintést ad az általam is vizsgált vegyületek nyers és tisztított szennyvizekben mért tipikus koncentrációiról.

**2. táblázat** Fenolok koncentrációi szennyvizekben (1998 óta mért adatok)

Mintavételi hely, időpont	Szennyvízminta típusa	Kimutatott vegyület	Koncentráció		Forrás
			Oldatfázis, $\mu\text{g/L}$	SPM, $\mu\text{g/g}$	
Japán, 1998	WWTP-elfolyó	4-nonil-fenol iz. <sup>1</sup>	0,08-1,24	9,52 <sup>2</sup>	[42]
Európai országok, 1999-2001	WWTP-elfolyó	4-nonil-fenol iz.	0,05-1,14 $\mu\text{g/L}$ <sup>3</sup>		[43]
Hollandia, 1999	Kezeletlen kommunális	biszfenol-A	0,25-5,6	-	[44]
		4-nonil-fenol iz.	0,24-19		
	Kezeletlen ipari	biszfenol-A	0,019-0,8		
		4-nonil-fenol iz.	0,44-39		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	0,043-4,1		
		4-nonil-fenol iz.	0,55-1,5		
Spanyolország, 2001	WWTP-befolyó	4-nonil-fenol iz.	<LOD-5,7	3,6-12 $\mu\text{g/L}$	[45]
	WWTP-elfolyó	4-nonil-fenol iz.	<LOD-2,1	0,3-0,5 $\mu\text{g/L}$	
Németország, 2003-2005	WWTP-befolyó	biszfenol-A	2,5-4,8 <sup>2</sup>	-	[46]
		4-nonil-fenol iz.	2,0-2,7 <sup>2</sup>		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	0,46-0,58 <sup>2</sup>		
		4-nonil-fenol iz.	0,70-1,9 <sup>2</sup>		

**Jelölések:** <sup>1</sup> 4-nonil-fenol izomerek; <sup>2</sup> átlagértékek; <sup>3</sup> a két fázisban összesen, oldatfázis és SPM együtt kezelve a minta-előkészítés során; - : nincs adat; WWTP: szennyvíztisztító telep; LOD: kimutatási határ

**2. táblázat (folytatás)** Fenolok koncentrációi szennyvizekben (1998 óta mért adatok)

Mintavételi hely, időpont	Szennyvízminta típusa	Kimutatott vegyület	Koncentráció		Forrás
			Oldatfázis, µg/L	SPM, µg/g	
Görögország, 2005-2006	WWTP-befolyó	biszfenol-A	<LOD-2,1 µg/L <sup>1</sup>		[47]
		4-n-nonil-fenol	<LOD-1,0 µg/L <sup>1</sup>		
		triklozán	0,17-24 µg/L <sup>1</sup>		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	<LOD-1,1 µg/L <sup>1</sup>		
		4-n-nonil-fenol	<LOD-0,9 µg/L <sup>1</sup>		
		triklozán	<LOD-6,9 µg/L <sup>1</sup>		
	Kezeletlen ipari szennyvíz és WWTP-elfolyó	biszfenol-A	0,014-2,4	0,014-0,43	[48]
		4-n-oktil-fenol	<LOD-0,009	<LOD	
		4-nonil-fenol iz.	0,85-38	0,69-280	
Kína, 2010	WWTP-befolyó	krezolok	3,9-31	-	[49]
		klór-fenolok	0,31-101		
	WWTP-elfolyó	krezolok	<LOD		
		klór-fenolok	<LOD-1,9		
Spanyolország, 2010	WWTP-befolyó	biszfenol-A	0,16-13	-	[50]
		4-nonil-fenol iz.	0,056-0,76		
		triklozán	<LOD-0,072		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	0,050-0,61		
		4-nonil-fenol iz.	<LOD-0,085		
		triklozán	<LOD-0,016		
Dél-Afrika, 2010-2011	WWTP-befolyó	klór-fenolok	<LOQ-12000	-	[51]
		nitro-fenolok	<LOQ-890		
	WWTP-elfolyó	klór-fenolok	<LOQ-330		
		nitro-fenolok	<LOQ-217		
Tajvan, 2009-2011	WWTP-befolyó	biszfenol-A	<LOQ-0,060	-	[52]
		4-nonil-fenol iz.	0,12-0,36		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	<LOQ-0,038		
		4-nonil-fenol iz.	0,068-0,23		
Spanyolország, 2011	WWTP-elfolyó	klór-fenolok	<LOQ-0,2	- <sup>2</sup>	[53]
		2,4-dimetil-fenol	<LOQ-0,06		
		4-n-nonil-fenol	<LOQ-0,08		
Spanyolország, 2012	WWTP-befolyó	biszfenol-A	<LOD-0,104	-	[54]
		triklozán	<LOD-0,017		
	WWTP-elfolyó	biszfenol-A	<LOD		
		triklozán	<LOD-0,071		

**Jelölések:** <sup>1</sup> a két fázisban összesen, µg/L-ben megadva; <sup>2</sup> az előzetes mérések alapján a vegyületek 5%-alatti hányada volt az SPM-ben, így nem adtak meg adatot; LOQ: meghatározási határ

Az irodalmi adatok alapján a különböző szennyvízmintákban leggyakrabban előforduló fenolszármazékok a 4-nonil-fenol izomerek, a biszfenol-A és a triklozán,

melyek bizonyos hányada – néhány, a szuszpendált lebegőanyagot is vizsgáló kutatás szerint [42,43,45,47,48] – az SPM-hez kötődik. Egyes szennyvízminták oldatfázisában különböző krezolokat, oktil-fenolt, valamint klór- és nitro-fenolokat is találtak, jelenlétüket a szuszpendált lebegőanyagban nem vizsgálták. A mért koncentrációk – a különösen szennyezett dél-afrikai mintasorozatot leszámítva [51] – néhány ng/L-től néhány µg/L-ig terjedtek az adott szennyvízminta típusától és a mintavétel helyétől függően.

A szennyvizekben található 4-nonil-fenol izomerek legfontosabb forrása a nonil-fenol-etoxilát detergensnek anaerob körülmények között végbemenő biodegradációja [13]. A triklozán számos háztartási vegyszer kísérővegyületeként [55], a biszfenol-A többek között a polikarbonátok és epoxi-gyanták degradációja révén [14], míg a klór-fenolok bizonyos fenoxi-ecetsav növényvédő szerek, valamint a triklozán bomlása [3,56] és egyes ipari tevékenységek (például a papír fehéritése [57]) eredményeképpen jelenhetnek meg a szennyvizekben.

### **2.2.2. Jelenlétük felszíni vizekben, vízi élővilágra gyakorolt hatásaik**

A felszíni vizekben kimutatható antropogén eredetű fenolszármazékok legfontosabb elsődleges forrásai a szennyvíztisztítók elfolyó szennyvizei [2,11], de a vízi környezetbe kerülhetnek mezőgazdasági tevékenység lefolyó vizével [58] és csapadékvízzel is [59-61]. A vegyületcsalád másodlagos forrása prekursor vegyületeik (növényvédő szerek, detergensnek, gyógyszerek) biodegradációja [12,62,63]. Felezési idejük a természetes vizekben közel 60 óra (2-klór-fenol [19]) és 50-60 nap (oktil- és nonil-fenolok [11]) között változhat, számos környezeti paramétertől függően.

Bár bizonyos fenolszármazékok elterjedtsége a vízi környezetben és toxicitásuk számos vízi élőlényre nézve már korábban is ismert volt [10,64-67], ezen vegyületek jelenléte a felszíni vizekben az 1990-es évektől kezdve az addiginál is nagyobb figyelmet kapott. John P. Sumpter és munkatársai *in vitro* [68] és *in vivo* [69] bizonyították, hogy a vízi környezetben megjelenő nonil- és oktil-fenolok a halakra a természetes és mesterséges eredetű ösztrogén hormonokéhoz hasonló hatással bírnak, vagyis a ma használatos megjelöléssel xenoösztrogén vegyületek.

Azóta más fenolszármazékokról, így a biszfenol-A-ról [70] és egyes klór-fenolokról [6] is bebizonyosodott, hogy endokrin diszruptor hatásúak, azaz olyan exogén (testidegen) vegyületek, melyek a WHO definíciója szerint befolyásolják az élőlények hormonrendszerének normális működését [71]. Bár a fenolszármazékok endokrin rendszert

befolyásoló hatása *in vitro* tesztek alapján kisebb, mint a hasonló vizsgálatokban referenciául használt  $17\beta$ -ösztradiolé [72], mégis, mivel koncentrációjuk a felszíni vizekben több nagyságrenddel is nagyobb lehet a szteroid hormonokénál, és számos vízi élőlényben (például algákban, fenéklakó gerinctelenekben, halakban) bioakkumulálódhatnak [73-76], káros hatásuk a vízi élővilágra nem elhanyagolható [77].

Elterjedtségük és toxicitásuk miatt több fenolszármazék is szerepel az EPA, illetve az Európai Unió elsődleges vízszennyezőket tartalmazó listáján [15,16]. Az Európai Unió a szárazföldi felszíni vizekre vonatkozóan a 4-oktil-fenol izomereire éves átlagban 0,1  $\mu\text{g/L}$ , a 4-nonil-fenol izomereire éves átlagban 0,3  $\mu\text{g/L}$ , egy adott mintavételre maximálisan 2  $\mu\text{g/L}$ , míg a pentaklór-fenolra 0,4  $\mu\text{g/L}$ , illetve 1  $\mu\text{g/L}$  határértékeket szabott meg [16]. Az adatok minden esetben a víztestek oldatfázisára és szuszpendált lebegőanyagára együttesen vonatkoznak.

A 3. táblázat áttekintést ad különböző – általam is vizsgált – fenolok felszíni édesvizekben mért jellemző koncentrációiról.

**3. táblázat** Fenolok koncentrációi felszíni vizekben (1998 óta mért adatok)

Mintavételi hely, időpont	Víz minta típusa	Kimutatott vegyület	Koncentráció		Forrás
			Oldatfázis, $\mu\text{g/L}$	SPM, $\mu\text{g/g}$	
Japán, 1998	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,05-1,08	3,54 <sup>1</sup>	[42]
Németország, 1998-1999	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	<LOD-0,485	-	[78]
		biszfénol-A	<LOQ-0,272		
JDS <sup>2</sup> , 2001	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	-	<LOD-0,2	[79]
Spanyolország, 2001	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	<LOD	0,08-1,32 $\mu\text{g/L}$	[45]
Dél-Korea, 2002	Tavi víz	4-nonil-fenol iz.	0,017-1,5	0,004-0,83 $\mu\text{g/L}$	[80]
Olaszország, 2002-2003	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,13-0,18	0,24-7,32	[81]
		biszfénol-A	<LOD-0,14	<LOD-0,66	
Kína, 2003	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,106-0,55	-	[82]
		biszfénol-A	0,019-8,3		
Hong-Kong, 2004	Folyóvíz	triklozán	0,0094-0,117	-	[83]
Görögország, 2007	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,277	1,94	[84]
		4-n-oktil-fenol	<LOD	0,049	
		biszfénol-A	0,138	0,056	
Kína, 2007	Folyóvíz	2,4-diklór-fenol	<LOD-20	-	[85]
		2,4,6-triklór-fenol	<LOD-29		
		pentaklór-fenol	<LOD-0,594		

**Jelölések:** <sup>1</sup> átlagérték; <sup>2</sup> 1. Duna Expedíció (Joint Danube Survey), mintavétel több ország területén

**3. táblázat (folytatás)** Fenolok koncentrációi felszíni vizekben (1998 óta mért adatok)

Mintavételi hely, időpont	Vízmintha típusa	Kimutatott vegyület	Koncentráció		Forrás
			Oldatfázis, µg/L	SPM, µg/g	
JDS 2 <sup>1</sup> , 2007	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,02-0,14	0,01-0,28	[86]
Duna, 2007	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	-	<LOQ-2,83	[87]
		4-nitro-fenol	<LOD-0,061	-	[88]
		2,4-dinitro-fenol	<LOD-0,026		
		4-nonil-fenol iz.	<LOD-0,24		
		biszfenol-A	<LOD-0,068		
Kína, 2008-2009	Tavi víz	krezolok	<LOD-0,200	-	[89]
		klór-fenolok	<LOD-0,840		
		nitro-fenolok	<LOD-1,55		
Kína, 2008	Folyóvíz	klór-fenolok	0,027-0,360	-	[90]
Franciaország, 2009	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	-	0,052	[91]
Tajvan, 2009	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	0,02-3,94	-	[92]
		biszfenol-A	0,01-45		
India, 2010	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	<LOD-2,2	-	[93]
		biszfenol-A	0,0028-0,136		
Spanyolország, 2010	Folyóvíz	4-nonil-fenol iz.	<LOD-0,021	-	[50]
		biszfenol-A	<LOD-0,061		
		triklozán	<LOD-0,002		
Magyarország <sup>2</sup> , 2011	Folyóvíz	krezolok	<LOQ-0,33	-	[94]
		klór-fenolok	<LOD-0,43		
Spanyolország, 2012	Folyóvíz	biszfenol-A	<LOD-0,325	-	[54]
		triklozán	<LOD-0,016		
		4-nonil-fenol iz.	0,096-1,48	-	[95]
		biszfenol-A	<LOD-0,126		
		triklozán	<LOD-0,223		
JDS 3 <sup>3</sup> , 2013	Folyóvíz	biszfenol-A	<LOQ-1,94	<LOQ	[96]

**Jelölések:** <sup>1</sup> 2. Duna Expedíció; mintavétel több ország területén; <sup>2</sup> Duna és Tisza minták; <sup>3</sup> 3. Duna Expedíció; mintavétel több ország területén

A felszíni édesvizekben leggyakrabban kimutatható fenolszármazékok az irodalmi adatok alapján a szennyvizekhez hasonlóan a biszfenol-A és a 4-nonil-fenol izomerek. Egyes mintákban triklozánt, 4-n-oktil-fenolt, krezolokat, valamint klór- és nitro-fenolokat is találtak. A mért koncentrációk az elfolyó szennyvizekben tapasztaltakhoz hasonlóan a legtöbb esetben a ng/L tartományban voltak.



### 2.2.3. Jelenlétük ivóvízben

Az előző fejezetekben részletezettek alapján kijelenthető, hogy a fenolszármazékok számos víztípus elterjedt szennyezői. Mivel a felszíni édesvizek, valamint a tisztított szennyvizek (utókezelést követően) fontos ivóvízbázisnak számítanak, és e vegyületek toxicitása magasabb rendű élőlényekre, így az emberre is igazolást nyert [97-99], ezért potenciális jelenlétük az ivóvízben aggodalomra adhat okot.

Az ivóvíz lehetséges fenolszennyezőivel kevés tanulmány foglalkozott eddig. Két kutatócsoport vizsgálta az ivóvíz nátrium-hipokloritos fertőtlenítése során a fenolból képződő vegyületeket különböző modelloldatokban: tapasztalataik szerint 2-klór-fenol, 4-klór-fenol, 2,4-diklór-fenol, 2,6-diklór-fenol és 2,4,6-triklór-fenol keletkezett a folyamatban, a reakció körülményeitől függően változó arányban [100,101]. Az említett klór-fenolokat – néhány más izomerjeikkel együtt – valódi ivóvízmintákban is sikerült kimutatni, néhány ng/L koncentrációban [102,103].

Bár az Európai Unióban az ivóvíz klórfenol-tartalmára nincs érvényes határérték, mégis, minthogy bizonyos klórfenolok a 2.2.1. fejezet szerint egyes fenoxi-ecetsav növényvédő szerek ismert bomlástermékei, ezért érvényesnek tekinthetők rájuk az ivóvizek növényvédőszer-maradvány tartalmára vonatkozó, vegyületenként külön-külön 0,1 µg/L-ben, illetve a vegyületek összegére 0,5 µg/L-ben megállapított határértékek [104].

### 2.3. Analitikai eljárások a fenolszármazékok meghatározására vízmintákban

A fenolszármazékok meghatározására vízmintákban számos eljárást javasolnak, melyek jelentősen különbözhetnek egymástól, többek között analitikai teljesítményjellemzőik, automatizálhatóságuk és az elemezhető mintatípusok tekintetében. Az analitikai eljárások értékelésének fontos szempontja, hogy az adott módszer alkalmazható-e a vízminták oldatfázisa mellett a szuszpendált lebegőanyag elemzésére is, ugyanis az Európai Unió Víz Keretirányelvében (WFD, [16]) a felszíni vizek elsődleges szennyezőire megállapított határértékek a "teljes" (az SPM-et is tartalmazó) vízmintára vonatkoznak.

Az összetett (nem elhanyagolható mennyiségű SPM-et tartalmazó) vízminták szerves szennyezőinek analízisével kapcsolatos nehézségek az elmúlt években szervezett – európai környezetanalitikai laboratóriumok részvételével zajló – körmérések eredményeiből jól láthatóak [105,106]. A körmérések célja az volt, hogy a folyóvízminták WFD szerinti elsődleges szerves szennyezőit (köztük a 4-terc-oktil-fenolt és különböző 4-nonil-fenol izomereket) meghatározva összehasonlítsák a résztvevő laboratóriumok által e célra alkalmazott módszerek analitikai teljesítményjellemzőit. A kapott eredmények arról tanúskodnak, hogy az analitikai módszerek folyamatos fejlődése ellenére a komplex vízminták szerves szennyezőinek megfelelő pontosságú és reprodukálható elemzése a ng/L koncentrációtartományban napjainkban is komoly kihívást jelent: a résztvevő laboratóriumokban mért koncentrációk relatív szórása számos vegyületre meghaladta a 100 %-ot, és több laboratórium nem tudta elérni az elsődleges vízszennyezők mérésére az EU által megkövetelt meghatározási határokat (mely az adott vegyület WFD alapján meghatározott határértékének 30 %-a [107]).

A különböző fenolvegyületek meghatározására alkalmas módszereket öt irodalmi összefoglaló [108-112], valamint összesen 49 – az elmúlt két évtizedben megjelent – tudományos közlemény és nemzetközi szabvány alapján részletezem. Elemzésem fókuszában széleskörű elterjedtségük miatt a modern kromatográfiás technikák állnak. Különböző, a nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiára és a gázkromatográfiára épülő módszerek fő jellemzőit a 4. és az 5. táblázatokban foglalom össze. A 6. táblázatban néhány egyéb eljárást jellemezek. Az analitikai eljárások egyes lépéseivel külön fejezetekben foglalkozom.

**4. táblázat** Fenolszármazékok meghatározása különböző vízmintákban, a nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia felhasználásával

Célvegyületek	A minta		Minta-előkészítés		Meghatározási módszer	Analitikai teljesítményjellemzők		Forrás
	Típusa (elemzett frakciója)	Mennyisége	Extrakció	Származékképzés (származék)		LOD / LOQ, ng/L	Visszanyerés, %	
KF	Ivóvíz (oldatfázis)	0,5 mL	nincs	danzil-klorid <sup>1</sup> (danzil)	HPLC-MS/MS	10-1000 / 30-3000	74-116	[113]
AF, BFA	Folyó- és ivóvíz (oldatfázis)	1000 mL	SPE (HLB)	nincs	UHPLC-MS/MS	0,22-0,72 / 0,74-2,4	65-114	[114]
AF, KF, NF	Tavi víz (oldatfázis)	10 mL	SBSE	nincs	HPLC-UV	140-1200 / 460-3900	71-120	[115]
NF	Tavi és folyóvíz (oldatfázis)	20 mL	DI-SPME <sup>2</sup>	nincs	HPLC-DAD	96-250 / -	83-116	[116]
AF,NF,BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	400 mL	SPE (HLB)	nincs	HPLC-MS/MS	1-50 / -	72-89	[88]
AF	Folyóvíz (SPM)	5 g	PLE	nincs	HPLC-MS/MS	0,27-67 ng/g / -	95-106	[91]
AF	Folyóvíz (oldatfázis)	1000 mL <sup>3</sup>	SPE (C18)	nincs	HPLC-MS	11 / -	69	[117]
	Folyóvíz (SPM)		Soxhlet			- / -	63	
AF	Folyó- és szennyvíz (oldatfázis)	400 mL	SPE (HLB)	nincs	HPLC-MS/MS	2-10 / -	~50	[118]
AF, BFA	Folyó- és szennyvíz (oldatfázis)	2-5 mL	nincs	nincs	LC-LC <sup>4</sup> -MS/MS	0,013-2,9 / 0,043-9,6	64-112	[50]
AF	Elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	1000 mL	SPE (HLB)	nincs	HPLC-MS/MS	2-4 / -	25-30	[119]
AF, KF, NF	Szennyvíz (oldatfázis)	5 mL	DLLME <sup>5</sup>	nincs	HPLC-DAD	10-400 / -	66-108	[120]
AF	Szennyvíz (oldatfázis)	100-250 mL <sup>3</sup>	SPE (C18)	nincs	HPLC-MS/MS	2,3-6,9 / -	62-98	[121]
	Szennyvíz (SPM)		oldószeres			11-34 ng/g / -	51-105	
AF, BFA	Elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	250 mL <sup>3</sup>	SPE (C18)	nincs	HPLC-MS/MS	2,7-5,7 / -	79-91	[122]
	Elfolyó szennyvíz (SPM)		Ultrahang <sup>6</sup>			5,1-9,8 / -	67-76	

**Jelölések:** <sup>1</sup> 5-(dimetilamino)-naftalin-1-szulfonil-klorid; <sup>2</sup> bemerítéses (direct immersion) szilárdfázisú mikroextrakció; <sup>3</sup> az SPM kiszűrése után a két fázis külön elemezve; <sup>4</sup> folyadékkromatográfia on-line koncentrációval; <sup>5</sup> diszperzív folyadék-folyadék mikroextrakció; <sup>6</sup> ultrahanggal segített oldószeres extrakció; AF: alkil-fenolok (krezolok, xilolok, nonil- és oktil-fenolok); KF: klór-fenolok; NF: nitro-fenolok; BFA: biszfenol-A; - : nincs adat; a többi rövidítés magyarázata a rövidítések jegyzékében található

**5. táblázat** Fenolszármazékok meghatározása különböző vízmintákban, a gázkromatográfia felhasználásával

Célvegyületek	A minta		Minta-előkészítés		Meghatározási módszer	Analitikai teljesítményjellemzők		Forrás
	Típusa (elemzett frakciója)	Mennyisége	Extrakció	Származékképzés (származék)		LOD / LOQ, ng/L	Visszanyerés, %	
KF	Ivóvíz	1000 mL	SPE (Graf. <sup>1</sup> )	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-MS/MS	0,04-0,09 / -	79-107	[123]
AF, KF, NF	Ivóvíz	1000 mL	SPE (PS-DVB)	MTBSTFA (tBDMS)	GC-MS	5-20 / 20-75	67-127	[124]
AF, TK	Ivó- és folyóvíz (oldatfázis)	1-2 L	SPE (HLB)	MTBSTFA (tBDMS)	GC-MS	1,1-7 / -	56-85	[125]
KF	Ivó- és folyóvíz (oldatfázis)	10 mL	LLME	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-MS	5-210 / -	84-102	[126]
KF	Ivó- és folyóvíz (oldatfázis)	5 mL	nincs	ecetsav-anhidrid (acetil)	HS-GC-MS	5-8 / 15-25	-	[127]
KF	Ivó- és tavi-víz (oldatfázis)	10 mL	SPE (PS-DVB)	ferrocén-karboxilsav (ferrocén-karboxilát)	GC-AED	1,6-3,7 / 4,3-9,9	91-105	[128]
AF, KF	Talajvíz (oldatfázis)	15 mL	MASE	nincs	LVI-GC-MS	13-595 / -	43-98	[129]
AF, KF	Folyó- és talajvíz (oldatfázis)	100 mL	SPE (PS-DVB)	TMSDMC (TMS)	GC-MS	4-100 / 13-330	76-102	[94]
KF	Folyóvíz (oldatfázis)	1 mL	LLME	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-MS	12-21 / -	-	[130]
KF	Folyóvíz (oldatfázis)	4 mL	LLME	MTBSTFA (tBDMS)	GC-MS	1,3-9,7 / 4,4-32	88-115	[90]

**Jelölések:** <sup>1</sup> grafitizált szén szorbens; TK: triklozán; a többi rövidítés magyarázata a 4. táblázat jelölései között, vagy a rövidítések jegyzékében található

**5. táblázat (folytatás)** Fenolszármazékok meghatározása különböző vízmintákban, a gázkromatográfia felhasználásával

Célvegyületek	A minta		Minta-előkészítés		Meghatározási módszer	Analitikai teljesítményjellemzők		Forrás
	Típusa (elemzett frakciója)	Mennyisége	Extrakció	Származékképzés (származék)		LOD / LOQ, ng/L	Visszanyerés, %	
AF, KF, NF	Folyóvíz (oldatfázis)	3 mL	LLME	BSA (TMS)	GC-MS	4-61 / -	-	[131]
AF, BFA, TK	Folyóvíz (oldatfázis)	1000 mL	SPE (HLB)	PFB <sub>5</sub> OCl <sup>1</sup> (pentafluoro-benzoil)	GC-(NCI)-MS	0,2-2 / 0,5-7	74-118	[132]
AF, BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	500 mL	SPE (HLB)	BSTFA (TMS)	GC-MS	0,8-5,3 / 2,6-17	46-98	[133]
AF	Folyóvíz (oldatfázis)	2 mL	SBSE	BSTFA (TMS)	TD-GC-MS	0,2-10 / 1-50	93-99	[134]
AF, KF, BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	10 mL	SBSE	ecetsav-anhidrid (acetil)	TD-GC-MS	0,5-5 / 2-20	97-113	[135]
AF	Folyóvíz (oldatfázis)	500 mL	SPE (C18)	BSTFA (TMS)	GC-MS/MS	2,9 / -	88-98	[136]
AF, BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	2,5 L	SPE (HLB)	BSTFA (TMS)	GC-MS/MS	0,01-0,5 / 0,04-1,6	77-112	[137]
AF, BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	300 mL	LLE	tf.-ecetsav-anhidrid <sup>2</sup> (trifluor-acetil)	GC-MS	0,17-0,73 / -	80-111	[82]
AF, BFA	Folyóvíz (oldatfázis)	1000 mL <sup>3</sup>	SPE (HLB)	BSTFA (TMS)	GC-MS	2,3-12 / 7-38	57-118	[84]
	Folyóvíz (SPM)		Ultrahang <sup>4</sup>			4,9-13 / 16-42, ng/g	75-100	
AF	Folyóvíz (SPM)	0,5 g	PLE	MSTFA (TMS)	GC-MS	- / 1,5-20 ng/g	80-114	[87]

**Jelölések:** <sup>1</sup> pentafluoro-benzoil-klorid; <sup>2</sup> trifluor-ecetsav-anhidrid; <sup>3</sup> az SPM kiszűrése üvegszál-szűrőpapíron, ezt követően a két fázis külön elemezve; <sup>4</sup> ultrahanggal segített oldószeres extrakció

**5. táblázat (folytatás)** Fenolszármazékok meghatározása különböző vízmintákban, a gázkromatográfia felhasználásával

Célvegyületek	A minta		Minta-előkészítés		Meghatározási módszer	Analitikai teljesítményjellemzők		Forrás
	Típusa (elemzett frakciója)	Mennyisége	Extrakció	Származékképzés (származék)		LOD / LOQ, ng/L	Visszanyerés, %	
AF, KF, NF, BFA, TK	Ivóvíz, folyóvíz, be- és elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	15 mL	SBSE	MTBSTFA (tBDMS)	LVI-GC-MS	6-310 / -	30-128	[138]
AF, KF, BFA	Tavi víz (oldatfázis)	1000 mL <sup>1</sup>	LLE	BSTFA (TMS)	GC-MS	-	-	[80]
	Tavi víz (SPM)		oldószeres					
KF, TK	Folyó- és szennyvíz (oldatfázis)	10 mL	HS-SPME	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-MS/MS	6,5-21 / -	81-101	[139]
AF, BFA	Szennyvíz (oldatfázis)	500 mL	SPE (C18)	BSTFA (TMS)	GC-MS	- / 20-150	77-102	[140]
BFA, TK	Elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	100 mL	SPE (HLB)	nincs	GC-MS/MS	0,5-2 / 2-8	72-112	[141]
AF, BFA	Elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	1000 mL	SPE (PS-DVB)	FTAH (metil)	GC-MS	- / 10-50	93-109	[142]
AF, KF, NF	Elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	250 mL	SPE (HLB)	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-MS/MS	10-1000 / 30-2000	77-125	[53]
TK	Be- és elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	2 mL	MEPS (C18)	nincs	LVI-GC-MS	10-20 / -	112	[29]
AF, BFA, TK	Be- és elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	100 mL	SPE (C18)	BSTFA (TMS)	GC-MS	30-140 / 110-480	31-93	[143]
	Be- és elfolyó szennyvíz (SPM)	10 mL <sup>2</sup>	ultrahang			40-560 / 130-1840, ng/g	48-101	
KF	Szabvány különféle vízminták elemzésére <sup>3</sup>	50 mL	LLE	ecetsav-anhidrid (acetil)	GC-ECD / GC-MS	- / 100-1000	-	[144]
AF, BFA	Szabvány különféle vízminták oldatfázisának elemzésére	100 mL	SPE (PS-DVB)	MSTFA (TMS)	GC-MS	- / 5-200	-	[145]

**Jelölések:** <sup>1</sup> az SPM kiszűrése üvegszál-szűrőpapíron, ezt követően a két fázis külön elemezve; <sup>2</sup> 10 mL szennyvízmintából lett kiszűrve az elemzett SPM; <sup>3</sup> mivel a szabvány folyadék-folyadék extrakció alkalmazását írja elő, elviekben a teljes vízminta (oldatfázis+SPM) elemzésére alkalmas

**6. táblázat** Fenolszármazékok meghatározása különböző vízmintákban, egyéb módszerekkel

Célvegyületek	A minta		Minta-előkészítés		Meghatározási módszer	Analitikai teljesítményjellemzők		Forrás
	Típusa (elemzett frakciója)	Mennyisége	Extrakció	Származékképzés (származék)		LOD / LOQ, ng/L	Visszanyerés, %	
KF	Folyó- és szennyvíz (oldatfázis)	100 mL	SPE (HLB)	nincs	IC-MS	- / 5-48	81-93	[146]
AF	Ivóvíz, be-és elfolyó szennyvíz (oldatfázis)	-	nincs	nincs	ELISA	10 µg/L / -	-	[147]
KF, NF	Szennyvíz (oldatfázis)	500 mL	SPE (HLB)	nincs	CE-DAD	- / 0,19-4,2 µg/L	65-113	[148]
KF, NF	Ivóvíz	440 nL <sup>1</sup>	nincs	nincs	CE-MS	- / 8-30 µg/L	99-102	[149]
KF	-	-	nincs	nincs	CE-MS-MS	0,7-10 mg/L / -	-	[150]

**Jelölések:** <sup>1</sup> közvetlen injektálás mintaelőkészítés nélkül

### 2.3.1. Extrakciós technikák

#### 2.3.1.1. Extrakciós technikák az oldatfázis elemzésére

A különböző vízminták fenolszármazék-tartalmának meghatározására alkalmas analitikai módszerek többsége tartalmaz valamilyen extrakciós eljárást, mellyel a célvegyületek elválaszthatóak a mátrixtól. E lépés során lehetőség nyílik az oldószercserére (elsősorban gázkromatográfiás módszereknél fontos), valamint a minta tisztítására (mely különösen összetett minták, például szennyvizek elemzésekor célszerű) és a célösszetevők dúsítására, mely a legtöbb esetben szükséges a környezetanalitikában elvárt alacsony – gyakran a ng/L tartományba eső – meghatározási határok eléréséhez. Az extrakciós lépést a legtöbb esetben a vízminták szűrése előzi meg, mely a diszperz részecskék és a szuszpendált lebegőanyag eltávolítására szolgál.

Bár az utóbbi egy-két évtizedben más technikák elkezdtek kiszorítani, a klasszikus folyadék-folyadék extrakció (LLE), egyszerűségének köszönhetően, még mindig elterjedt eljárásnak számít a fenolok analízise során [80,82,144]. Az extrakció előtt a vízmintát savanyítani kell, hogy a különböző fenolok protonált formában legyenek az oldatban, mivel ez növeli az eljárás hatékonyságát. A módszer hátrányai közé tartozik nagy oldószerigénye, korlátozott automatizálhatósága és az alkalmazása során gyakran fellépő – az extrakció hatásfokát rontó – habképződés [111,112].

Napjainkban a legelterjedtebb módszer a fenolszármazékok kinyerésére vízmintákból a szilárdfázisú extrakció (SPE), mely a kereskedelemben kapható töltetek széles választékának köszönhetően számos – különböző polaritású – vegyületre alkalmazható. Az SPE előnye a viszonylag alacsony oldószerigény, és a nagy extrahálható mintatérfogat (akár 2,5 L, [137]) révén elérhető előnyös dúsítási faktorok.

A fenolszármazékok szilárdfázisú extrakciójára többféle töltetet alkalmaznak. A szilikagél alapú, oktadecil-csoporttal módosított C18-adszorbens apoláris fenolok (nonil-, oktil-fenol, biszfenol-A, triklozán) megkötésére alkalmas [117,121,122,136,140,143], polárisabb vegyületek (például bizonyos klór- és nitro-fenolok) extrahálására azonban nem jó [110,111]. A grafitizált szén töltetek nagy fajlagos felületük és a fenolszármazékok aromás gyűrűivel képzett  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatásaik következtében adszorbeálni képesek a poláris klórfenolokat is [123], de egyes hátrányaik okán (alacsony mintafelviteli sebesség,



hajlandóság az irreverzibilis kölcsönhatások kialakítására) erre a célra széles körben nem terjedtek el.

A grafit és módosított szilikagél adszorbenseket az utóbbi években elkezdtek kiszorítani a különböző polimer alapú töltetek, utóbbiak ugyanis számos előnnyel rendelkeznek: nagy fajlagos felületük, aromás csoportjaik és stabilitásuk a fenolokszármazékok extrakciójakor gyakran alkalmazott savas pH-tartományban lehetővé teszik különböző polaritású fenolszármazékok egyidejű megkötését.

A poli(sztírol-divinil-benzol) (PS-DVB) alapú [94,124,128,142,145] és a poli(divinil-benzol-N-vinil-pirrolidon) kopolimerre épülő töltetekkel (HLB, [53,84,88,114,118,119,125,132,133,137,141,146,148]) számos fenolvegyületre megfelelő – az esetek többségében 80-120 % – visszanyerés érhető el, 10-2500 mL mintatérfogat mellett.

Az elmúlt években a különböző, szilárd adszorbensekre épülő és oldószeres mikroextrakciós módszerek automatizálhatóságuk, valamint kis oldószer- és mintaigényük következtében gyorsan elterjedtek. A fenolszármazékok extrahálására alkalmazott különböző folyadék-folyadék mikroextrakciós (LLME: [90,126,130,131]; DLLME: [120]; MASE: [129]) és szilárdfázisú mikroextrakciós (SPME: [116,139]; SBSE: [115,134,135,138]; MEPS: [29]) módszerekkel 1-20 mL térfogatú minta elemezhető sokszor minimális emberi beavatkozással, ám alkalmazásuk számos kompromisszummal jár. Ezek a módszerek (a MEPS technika kivételével) a célkomponensek donor és akceptor fázisok közötti megoszlásán alapulnak. E jellegzetességüknek két fontos következménye van: egyrészt extrakciós hatásfokuk sok fenolszármazékra kicsi, másrészt hosszú analízisidő jellemzi őket, ugyanis a fázisok közötti egyensúly kialakulása akár több mint egy óra is lehet. Mivel az akceptor fázisok kapacitása a vizsgált vegyületekre korlátozott, így az e módszerekkel elérhető meghatározási határok legtöbbször egy-két nagyságrenddel magasabbak, mint a kvantitatív (kimerítő) extrakciós eljárásoké. A megoszláson alapuló mikroextrakciós technikák további kedvezőtlen tulajdonsága, hogy hatásfokuk a polárisabb fenolszármazékokra nézve kisebb, mint az apoláris vegyületekre [111,112], bár ez a hátrány poláris akceptor fázisok alkalmazásával [115,129], vagy a célvegyületek apolárisabb származékká alakításával csökkenthető [126,130,135,139].

### 2.3.1.2. Extrakciós technikák a szuszpendált lebegőanyag elemzésére

A vízminták szuszpendált lebegőanyagának fenolszármazék-tartalma az irodalmi adatok szerint kétféle megközelítéssel mérhető: az oldatfázis és a szuszpendált lebegőanyag elválasztása nélkül (a fázisok együttes extrakciójával), vagy a két fázis elválasztását követően az SPM önálló feldolgozásával.

Az első megközelítés (legtöbbször folyadék-folyadék extrakcióval [144]) előnye egyszerűsége, hátrányai ezzel szemben, hogy nem alkalmas a szennyezők két fázis közötti megoszlásának meghatározására, és nagy SPM-tartalmú vízminta feldolgozásakor az extrakció hatékonysága az apoláris ( $\log K_{ow} > 3$ ) vegyületekre nem kielégítő [151].

A második megközelítés módszerei több időt vesznek igénybe, de cserébe információt szolgáltathatnak a fenolszármazékok fázisok közötti megoszlásáról. A vízminták oldatfázisától szűréssel [80,84,117,121,122,143] vagy centrifugálással [27] elválasztott szuszpendált lebegőanyag fenol szennyezőinek kinyerése a legegyszerűbb módon hagyományos oldószeres extrakcióval lehetséges [80,121], ám ez az eljárás nem minden vegyületre hatékony. Az extraháló szerves oldószer folyamatos cirkulációján alapuló Soxhlet-extrakció erélyesebb módszernek számít [117], de nagy (akár több száz mL-es) oldószerigénye és többórás extrakciós ideje miatt használata visszaszorulóban van. A nyomás alatt végzett oldószeres extrakciós technikák (PLE) kis oldószerigényük (10-30 mL), automatizálhatóságuk és gyorsaságuk következtében az utóbbi években kezdtek elterjedni. Nonil-fenol izomerek PLE-módszerrel végzett nagy hatékonyságú (80-114%) kinyerésére folyóvízminták szuszpendált lebegőanyagából Micić és társai metanolt [87], Baugros és kollégái acetonitril-izopropanol elegyet [91] alkalmaztak. Az extrakciós idő mindkét esetben mindössze 10 perc volt. A nyomás alatt végzett oldószeres extrakcióval összevethető hatékonysággal, valamint oldószer- és időigénnyel jellemezhető módszer az ultrahanggal segített oldószeres extrakció, melynek előnye a PLE-eljáráshoz viszonyított kisebb kezdeti beruházási költsége. A módszer különböző fenolszármazékok extrahálására alkalmazható metanollal [122,143], illetve aceton-metanol oldószereleggyel [84].

## 2.3.2. Meghatározási módszerek

### 2.3.2.1. Folyadékkromatográfia

A fenolszármazékok analízisére alkalmazott egyik legelterjedtebb technika a nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC). A vegyületek meghatározhatóak UV [115] vagy diódasoros detektorral (DAD, [116,120]), valamint tömegspektrométerrel [50,88,91,113,114,117-119,121,122]. Az elmúlt években a tandem tömegspektrometriás meghatározási módszerek dominánssá váltak ezen a felhasználási területen, mivel más technikákhoz viszonyított nagyobb szelektivitásuk összetett minták elemzésekor nagy előnyt jelent, és a használatukkal elérhető – tipikusan néhány ng/L-es – detektálási határok az UV és DAD detektálás 10-1200 ng/L közötti értékeinél (4. táblázat) jóval kedvezőbbek. A fenolszármazékok folyadékkromatográfiás meghatározásának nagy előnye, hogy nincs szükség a minta-előkészítés során származékképzésre (bár ez célszerű lehet a klórfenolok ionizációs hatékonyságának növelésére tömegspektrometriás analízisükkor [113]) és akár teljesen automatizált, on-line extrakcióra épülő elemzésük is lehetővé válik [50].

A különböző HPLC-MS meghatározási módszereknek vitathatatlan előnyeik mellett komoly hátrányaik is vannak. Mivel a különböző polaritású fenolszármazékok egyidejű elemzése problémát jelenthet az elválasztás hatékonysága és a vegyületek ionizációs hatásfoka szempontjából megfelelő eluens-összetétel kiválasztásának nehézsége miatt, ezért sok esetben a vizsgált vegyületeket két csoportra bontva, csoportonként más-más eluenst alkalmazva végzik az analízist [50,88,114], ami jelentős idővesztéssel jár. A folyadékkromatográfiás-tömegspektrometriás meghatározási módszerek másik jellemző hátránya az összetett vízminták (például szennyvizek) elemzésekor fellépő ún. ionelnyomás (ion suppression) [152]. Az elsősorban elektroszpré ionizáció (ESI) alkalmazásakor megfigyelhető jelenség – melyet a célvegyületekkel együtt eluálódó mátrix komponensek okoznak – a vizsgált vegyületek ionizációs hatékonyságának csökkenésével jár. Az érzékenység csökkenésével (és ingadozásával) járó ionelnyomás mértéke a minta előzetes tisztításával csökkenthető, de a hatást összetett vízminták elemzése során általában nem lehet teljesen kiküszöbölni.

### 2.3.2.2. Gázkromatográfia

A legelterjedtebb módszer fenolszármazékok analízisére a gázkromatográfia, köszönhetően jó elválasztóképességének és az alkalmazásával elérhető alacsony meghatározási határoknak. A vegyületek detektálása manapság leggyakrabban valamilyen tömegspektrometriás [29,80,82,84,87,90,94,124-127,129,130-132] vagy tandem-tömegspektrometriás [53,123,136,137,139,141] technikával történik.

Bár a fenolok származékképzés nélkül is mérhetőek gázkromatográfián [29,129], de mivel ez esetben a vegyületek szabad hidroxilcsoportjainak a kromatográfiás rendszerrel fellépő kölcsönhatásai következtében torzult csúcsalakkal és alacsonyabb érzékenységgel kell számolni, ezért a fenolszármazékok gázkromatográfiás analízisét a legtöbb esetben valamilyen származékképzési eljárás előzi meg [139].

A két legelterjedtebb módszer egyike a vegyületek származékká alakítására az ecetsav-anhidriddel végzett acetilezés [53,123,136,137,139,141]. Ennek előnye, hogy akár extrakció előtt, vizes fázisban is elvégezhető, így a vegyületek hatékonyabban extrahálhatóak a vízmintákból a reakció során képződött fenil-észterek fenolokéhoz viszonyított kisebb polaritása következtében. A módszer hátránya, hogy nitro-fenolokra nem hatékony [153].

A fenolok analízisekor alkalmazott másik legelterjedtebb származékképző módszer a szililezés, azaz a vegyületek trimetil-szilil, illetve *terc*-butil-dimetil-szilil származékainak előállítása. A trimetil-szilil származékok képzése történhet trimetil-szilil-*N,N*-dimetil-karbamáttal (TMSDMC, [94]), *N,O*-bisz(trimetil-szilil)-acetamiddal (BSA, [131]), *N*-metil-*N*-(trimetil-szilil)-trifluor-acetamiddal (MSTFA, [87,145]), valamint *N,O*-bisz(trimetil-szilil)-trifluor-acetamiddal (BSTFA, [80,84,133,134,136,137,140,143]). A *terc*-butil-dimetil-szilil származékok előállítására az *N*-metil-*N*-(*terc*-butil-dimetil-szilil)-trifluor-acetamid reagens használatos (MTBSTFA, [90,124,125,138]).

Az acetilezésen és szililezésen kívül más eljárások is használhatóak a fenolok származékká alakítására: a vegyületek észterezhetőek trifluor-ecetsav-anhidriddel [82], ferrocén-karboxilsavval [128], vagy pentafluor-benzoil-kloriddal [132] és előállíthatóak metil-éter származékaik (FTAH, [142]), de ezek a módszerek nem igazán elterjedtek.

### 2.3.2.3. Egyéb technikák

A fenolszármazékok meghatározására az ismertetett folyadék- és gázkromatográfiás módszereken kívül néhány más technika is alkalmazható.

Az enzimhez kötött immunoszorbens próba (ELISA, [147]) egy antigén-antitest kölcsönhatásra épülő analitikai eljárás. Hátránya, hogy nem kellőképpen szelektív és érzékenysége elmarad a fenolszármazékok elemzésére alkalmas más módszerekétől.

Mivel a fenolok megfelelő pH-jú oldatban ionizálhatóak, mérésük származék- és ionpárképzés nélkül is lehetséges ionkromatográfiával (IC, [146]) és különböző kapilláris elektroforézisre (CE) épülő módszerekkel [148-150]. A kapilláris elektroforézis kis oldószer- és mintaigényű, az elemzett vegyületek hatékony elválasztását lehetővé tevő technika, de a kis injektálható mintatérfogatok (néhány nL) következtében alkalmazásával csak meglehetősen magas meghatározási határok érhetők el. A CE-berendezés kapcsolható tömegspektrométerhez is [149,150], de az interfész megvalósítása bonyolult: többek között szükség van hozzá ún. kiegészítő folyadékra (sheath-liquid), mely a CE eluensének kis térfogatáramát növeli meg a tömegspektrométer ionforrásának optimális működéséhez szükséges szintre. Ez a kiegészítő folyadék hígítja az eluenst, így a módszer érzékenysége csökken [154].

Mivel az e módszerekkel elérhető meghatározási határok a környezetanalitikában általában elvárt ng/L koncentrációtartomány helyett legtöbbször a µg/L-es tartományba esnek, ezért néhány speciális esettől eltekintve alkalmazhatóságuk valódi vízminták fenoltartalmának elemzésére korlátozott.

### 2.3.3. Összefoglalás

A különböző eredetű vízminták fenolszármazék-szennyezőinek elemzésére az elmúlt években a témában megjelent irodalmi összefoglalók, tudományos közlemények és nemzetközi szabványok alapján három különböző megközelítés kínálkozik.

Az egyik megközelítés szerint – a 2.3. fejezetben tárgyalt 49 analitikai módszerből 40 ezt követi – a vízminták szuszpendált lebegőanyaga analízis előtt eltávolításra kerül, és csak az oldatfázis elemzése történik meg. Mivel az elmúlt évtizedekben bebizonyosodott, hogy egyes fenolszármazékok a szuszpendált lebegőanyagban is kimutathatóak (2.2.

fejezet), ezért ez a módszer sok esetben alábecsüli a vizsgált minta fenolszennyezését, és a már említett – a felszíni vizek szerves szennyezőivel kapcsolatos – európai jogszabály által támasztott követelményeknek sem felel meg (WFD [16]).

Egy másik megközelítés a vízminta fázisainak együttes (oldószeres) extrakcióján alapul, ezt 1 tárgyalt módszer követi. Nagy hátránya, hogy a vizsgált vegyületek fázisok közötti megoszlásáról nem szolgáltat információt.

A harmadik megközelítés alapja a vízminta fázisainak szétválasztása, és az oldatfázis, valamint a szuszpendált lebegőanyag önálló elemzése. A tárgyalt analitikai módszerek közül 2 csak az SPM analízisét, míg 6 módszer mind az oldatfázis, mind pedig a szuszpendált lebegőanyag elemzését tartalmazza. Az oldatfázis és az SPM különálló elemzésének előnyei közé tartozik, hogy a vizsgált vegyületek fázisok közötti megoszlásáról ad információt, és megkönnyíti az egyes környezetanalitikai laboratóriumok által kapott eredmények összevetését [151].

Az ismertetett analitikai módszerek 63 %-a gázkromatográfiás, 27 %-a folyadékkromatográfiás, 10 %-a pedig egyéb meghatározási technikán alapul. A gázkromatográfiás technikák aránya a legalább 10 komponens egyidejű meghatározását lehetővé tevő módszerek esetében még a fenténél is nagyobb.

A gázkromatográfiás módszerek jelentős hányada (94 %-a) a vizsgált fenolok illékonyságának növelése céljából valamilyen származékképzési lépést is tartalmaz.

### 3. Célkitűzések

Az irodalmi összefoglalóban leírtak figyelembevételével doktori munkám céljai voltak:

1) Gázkromatográfiás-tandem tömegspektrometriás, szilárdfázisú, illetve ultrahanggal segített oldószeres extrakcióra épülő analitikai módszer fejlesztése a 26 kiválasztott fenolszármazék (2.1.1. fejezet, 1. táblázat) egyidejű elemzésére különböző vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában. A módszernek alkalmasnak kell lennie a vizsgált vegyületek oldatfázis és SPM közötti megoszlásának meghatározására.

A módszerfejlesztés részfeladatai:

- a. Származékképzési tanulmány. A különböző hidroxilvegyületek (szacharidok [155], egyes szteroidok [156,157]) származékképzésére már sikerrel alkalmazott hexametil-diszilazán (HMDS) hatékonyságának összevetése más szililező szerekkel a vizsgált fenolok trimetil-szilil (TMS), illetve *terc*-butil-dimetil-szilil (tBDMS) származékainak előállítására.
  - b. Fragmentációs tanulmány. A fenolok TMS- és tBDMS-származékainak tömegspektrometriás vizsgálata, szelektív fragmentum ionjaik (SFI) azonosítása. Megfelelő prekursor és produktum ionok kiválasztása és a tömegspektrométer működési paramétereinek optimalása a célvegyületek tandem tömegspektrometriás méréséhez.
  - c. Az optimált módszer analitikai teljesítményjellemzőinek meghatározása.
- 2) Az eljárás alkalmazása különböző eredetű vízminták fenolszármazék-tartalmának meghatározására.
- a. A Balaton fenolszennyezettségének feltérképezése, a szennyezettség esetleges szezonális változásának nyomon követése.
  - b. A Dél-pesti Szennyvíztisztító befolyó és elfolyó szennyvizének elemzése.
  - c. Duna-víz elemzése.
  - d. Vezetékes ivóvíz elemzése.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

A mérésekhez kizárólag analitikai tisztaságú anyagokat használtam. A piridint, a nátrium-hidroxidot és a tömény sósavat a Reanal Laborvegyszer Kft-től (Budapest, Magyarország) vásároltuk. A hexánt, a metanolt, az etil-acetátot, a hexametil-diszilazánt (HMDS), a trifluor-ecetsavat (TFA), a trimetil-szilil-*N,N*-dimetil-karbamátot (TMSDMC), az *N*-metil-*N*-(trimetil-szilil)-trifluor-acetamidot (MSTFA), az *N,O*-bisz(trimetil-szilil)-trifluor-acetamidot (BSTFA), az *N*-metil-*N*-(*tert*-butil-dimetil-szilil)-trifluor-acetamidot (MTBSTFA) és a vizsgált vegyületeket, azaz a 2-klór-fenolt (2-KF), a 3-klór-fenolt (3-KF), a 4-klór-fenolt (4-KF), a 2,3-diklór-fenolt (2,3-diKF), a 2,4-diklór-fenolt (2,4-diKF), a 2,5-diklór-fenolt (2,5-diKF), a 2,6-diklór-fenolt (2,6-diKF), a 3,4-diklór-fenolt (3,4-diKF), a 3,5-diklór-fenolt (3,5-diKF), a 2,3,4-triklór-fenolt (2,3,4-triKF), a 2,4,5-triklór-fenolt (2,4,5-triKF), a 2,4,6-triklór-fenolt (2,4,6-triKF), a 2,3,4,6-tetraklór-fenolt (2,3,4,6-tetraKF), a pentaklór-fenolt (pentaKF), a 2-metil-fenolt (2-MF), a 4-metil-fenolt (4-MF), a 2,4-dimetil-fenolt (2,4-diMF), a 4-klór-3-metil-fenolt (4-K-3-MF), a 4-klór-3,5-dimetil-fenolt (4-K-3,5-diMF), a 4-n-oktil-fenolt (4-n-OF), a 4-n-nonil-fenolt (4-n-nonF), a 4-n-nonil-fenol izomereket (4-nonF izomerek), a 2-nitro-fenolt (2-NF), a 4-nitro-fenolt (4-NF), a triklozánt (TK) és a biszfenol-A-t (BA) a Sigma Aldrich-től (St. Louis, USA) szereztük be. Az üvegszál-szűrőpapírokat (GF/A, 125 mm-es átmérő, 1,6  $\mu$ m pórusátmerő) a Whatman (Maidstone, Nagy-Britannia), a szilárdfázisú extrakcióhoz szükséges tölteteket (Oasis HLB, 6 cm<sup>3</sup>, 200 mg) a Waters-cég (Milford, USA) szállította.

### 4.2. Alkalmazott módszerek és eszközök

#### 4.2.1. Törzs- és munkaoldatok

A vizsgált vegyületek analitikai pontossággal mért részleteit metanolban oldva kaptam a munkám során használt törzsoldatokat (1-1,2 mg / mL). Ezen oldatok ezerszeres metanolos hígításaiból készítettem a 26 fenolszármazék közös munkaoldatát, majd ebből a munkaoldatból – vagy szükség esetén további hígításaiból – vettem ki a mérések során használt standard oldatok készítéséhez szükséges mennyiségeket.



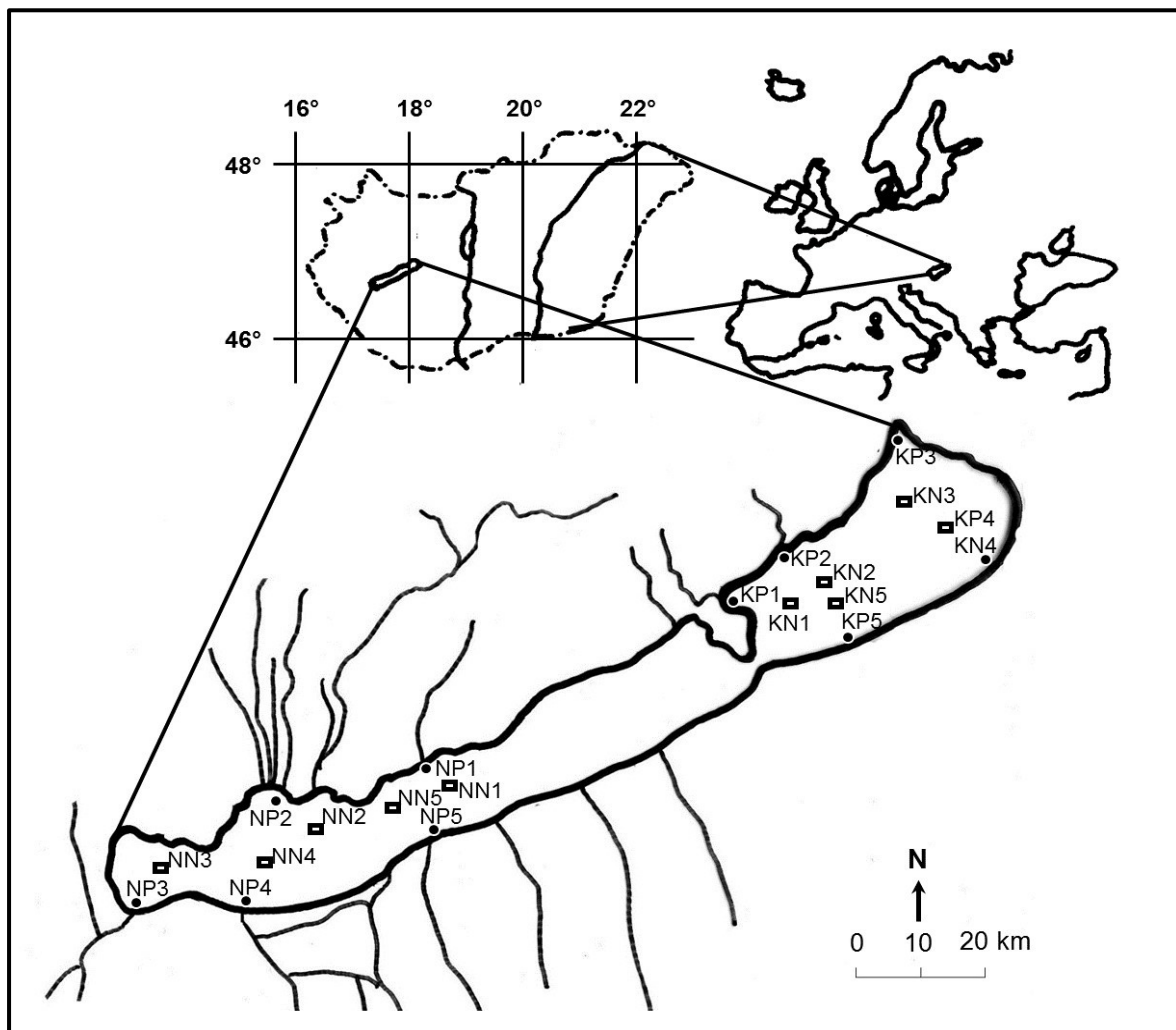
#### 4.2.2. Mintavétel

Minden minta sötét üvegedényekben érkezett a laboratóriumba, feldolgozásuk a beérkezésüktől számított 24 órán belül megkezdődött.

##### 4.2.2.1. Balaton-víz

A Balaton-víz mintákat az MTA Balatoni Limnológiai Intézetének munkatársai gyűjtötték két mintavételi kampány során, 2014 áprilisában és októberében, a tó nyugati és keleti medencéjének fontosabb befolyói közelében, a parti zónában és a nyílt vízen kijelölt mintavételi pontokon (2. ábra). A nyugati és keleti medencében kiválasztott 10-10 mintavételi pontnál oszlop mintavevővel gyűjtött 2,5 L-es vízmintákat egyesítették, így medencénként egy-egy 25 L-es kompozit vízmintát kaptunk.

2. ábra A Balaton keleti és nyugati medencéjében kiválasztott mintavételi pontok



**Jelölések:** NN: nyugati medence, nyílt víz; NP: nyugati medence, parti zóna; KN: keleti medence, nyílt víz; KP: keleti medence, parti zóna

#### 4.2.2.2. Szennyvíz

A vizsgált befolyó és elfolyó szennyvízminták a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó 24 órás átlagminták voltak.

#### 4.2.2.3. Duna-víz

A Duna-víz mintákat a Petőfi híd budai hídfője közelében vételeztem (1646. folyamkilométer).

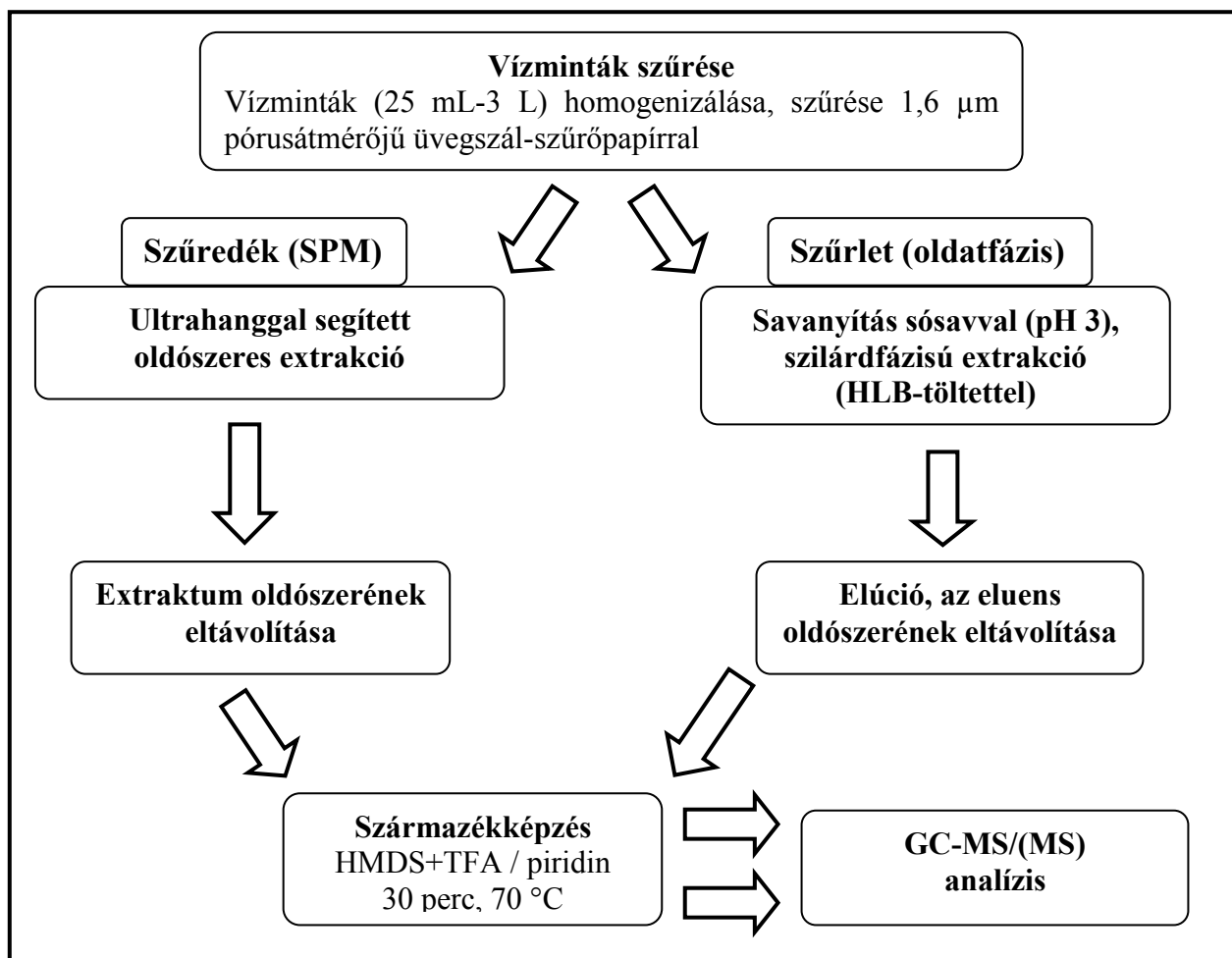
#### 4.2.2.4. Ivóvíz

Az ivóvízmintákat az ELTE TTK Lágymányosi tömbjének (1117, Pázmány Péter sétány 1/A) vezetékes ivóvízhálózatából vettem.

#### 4.2.3. Minta-előkészítés

A vízminták előkészítésének lépéseit a 3. ábra foglalja össze.

3. ábra A vízminták előkészítésének folyamata



#### **4.2.3.1. A vízminták oldatfázisának szilárdfázisú extrakciója**

A szennyvíz-, Duna-víz és Balaton-víz mintákat alapos homogenizálás után 1,6  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű üvegszál-szűrőpapíron szűrtem át, hogy a minták szuszpendált lebegőanyagát az oldatfázistól elválasszam. Mivel az ivóvízminták SPM-tartalma az előzetes vizsgálatok alapján elhanyagolhatóan kicsinek bizonyult, ezért ezeket a mintákat szűrés nélkül dolgoztam fel.

A szűrletek pH-ját tömény sósavval pH  $3\pm 0,1$ -re állítottam be a szilárdfázisú extrakció előtt, hogy a vizsgált vegyületek semleges formában legyenek jelen az oldatban. Az extrakciót a Supelco-tól (Bellefonte, USA) beszerzett 12 mintafeltétes Visiprep DL vákuumkád segítségével végeztem vízsugárvákuummal, a minták áramlási sebessége 4-5 mL/perc volt. Az extrakcióhoz alkalmazott SPE-tölteteket (HLB, 6  $\text{cm}^3$ , 200 mg töltetűtömeg) rendre 5 mL hexánnal, 5 mL etil-acetáttal, 10 mL metanollal, végül pedig 10 mL desztillált vízzel kondicionáltam. A mintafelvitelt követően a tölteteket vákuummotorral (Büchi V-700, Flawil, Svájc) előállított vákuum segítségével 45 percen keresztül szárítottam. Az elúciót hexán:etil-acetát:metanol 1:1:2 térfogatarányú elegyének 2 $\times$ 2 mL-ével végeztem. Az eluenseket teflonbetéttel ellátott csavarmenetes kupakkal rendelkező üveg kémcsövekbe gyűjtöttem. A kémcsövek tartalmához 250  $\mu\text{L}$  nátrium-hidroxidos metanol oldatot adtam ( $5\times 10^{-3}$  M nátrium-hidroxidra nézve) a bepárlás során fellépő anyagvesztés kiküszöbölésére, majd az oldatokat rotációs vákuumbepárló segítségével (Büchi Rotavapor R-200, Flawil, Svájc) szárazra pároltam közel 40 °C-os vízfürdőn.

Minden mérésorozathoz készítettem műveleti vakmintákat is (SPE-vak). A minta-előkészítéseket 3-3 párhuzamos mintával végeztem.

#### **4.2.3.2. A vízminták szuszpendált lebegőanyagának ultrahanggal segített extrakciója**

Az SPM ultrahanggal segített extrakciójának egyes lépései a kutatócsoport korábbi eredményein alapulnak [158]. A vízminták szűrését követően a szűrőpapírokon megkötött szuszpendált lebegőanyagot szobahőfokon tömegállandóságig szárítottam, majd a szűrőpapírok tömegét analitikai mérleggel megmértem a kiszűrt szuszpendált lebegőanyag mennyiségének meghatározása végett. A szűrőpapírokat 5 $\times$ 5 mm-es darabokra vágtam, majd a darabokat 150 mL térfogatú főzőpoharakba helyeztem. Az ultrahanggal segített extrakcióhoz az SPE-eljárásnál is használt hexán:etil-acetát:metanol 1:1:2 térfogatarányú

oldószerelegyet használtam. Első lépésben a főzőpoharakba 40-40 mL oldószerelegyet öntöttem, majd a poharakat 20 percen át szonikáltam Bandelin Sonorex (RK 52 H) ultrahangkádban (Bandelin electronic, Berlin, Németország). Ezt a lépést még kétszer megismételtem 20-20 mL friss oldószereleggyel. Az egyes extrakciós lépések után a felülúszó extraháló elegy-részleteket GF/A üvegszál-szűrőpapíron átszűrtem, majd az utolsó lépés után a szűrleteket egyesítettem. Az így kapott minta-törzsoldatok részleteit szárazra pároltam 250  $\mu$ L nátrium-hidroxidos metanol oldat ( $5 \times 10^{-3}$  M nátrium-hidroxidra nézve) hozzáadását követően az SPE-eluensekre vonatkozó eljárás szerint (4.2.3.1 fejezet).

Minden méréssorozathoz készítettem műveleti vakmintákat is (szűrő-vak). A minta-előkészítések során mintánként 3 párhuzamos extrakciót végeztem.

#### 4.2.3.3. Származékképzés

A standard oldatok készítéséhez a fenolszármazékok munkaoldatából (4.2.1. fejezet) kémcsövekbe kimért részleteket 250  $\mu$ L nátrium-hidroxidos metanol oldat ( $5 \times 10^{-3}$  M nátrium-hidroxidra nézve) hozzáadása után az előző két fejezetben ismertetett módon szárazra pároltam. A bepárlási maradékhoz először 125  $\mu$ L piridint, majd a TMS-származékok előállításához 225  $\mu$ L HMDS-t és 25  $\mu$ L TFA-t, vagy 250  $\mu$ L TMSDMC-t, vagy ugyanennyi BSTFA-t, vagy MSTFA-t, míg a tBDMS-származékok előállításához 250  $\mu$ L MTBSTFA-t adtam. Az egyes oldatok össztérfogata minden esetben 375  $\mu$ L volt. Az oldatok származékolása Block-Therm melegítő egységekben (Kutesz, Magyarország) történt. A származékképzési tanulmányhoz készített standard oldatokat 70 °C-on 90 percen át, a vízminták méréséhez készített standard oldatokat pedig 70 °C-on 30 percen át reagáltattam. Minden méréssorozathoz készítettem műveleti vakmintákat is (reagens-vak). Minden oldatból 3 párhuzamos bemérés készült.

A mintaoldatok származékképzése a standard oldatokéval hasonló módon zajlott, de ekkor az SPE-eluensek és az SPM-extraktumok bepárlási maradékai a 125  $\mu$ L piridin hozzáadása után kizárólag 225  $\mu$ L HMDS és 25  $\mu$ L TFA elegyével lettek származékolva. A reakció 70 °C-on 30 percig tartott.

A reakcióidő letelte után a kémcsöveket hagytam szobahőfokra hűlni, majd az oldatokból mikroliteres fecskendőkkel (SGE, Victoria, Ausztrália) 150  $\mu$ L-eket mértem át szeptummal ellátott, 300  $\mu$ L térfogatú edényekbe, végül pedig ezekből az edényekből injektáltam 1-1  $\mu$ L oldatot a gázkromatográfbba.

#### 4.2.4. GC-MS/(MS) analízis

##### 4.2.4.1. Gázkromatográfiás körülmények

A méréseket automata mintaadagolóval (CP-8400) és programozható injektorral (PTV 1079) ellátott, ioncsapda-analizátoros Varian 240 GC-MS/MS gázkromatográf-tömegspektrométerrel (Walnut Creek, USA) végeztem. A mintabevitel „on-column” üzemmódban történt, az injektálási térfogat minden esetben 1 µL volt. SGE forte BPX-5 típusú, 30 m×0,25 mm-es fizikai paraméterekkel és 0,25 µm filmvastagsággal jellemezhető kapilláris kolonnát (Victoria, Ausztrália) alkalmaztam a vegyületek TMS-, illetve tBDMS-származékainak elválasztásához. Vivőgázként 6.0-ás tisztaságú (99.9999 %) héliumot használtam, melynek áramlási sebessége az analízis teljes ideje alatt 1 mL/perc volt.

A mérések során alkalmazott injektor-hőfokprogram a következő volt:

- injektálás 50 °C-on, ennek tartása fél percig, majd fűtés 250 °C-ra 200 °C/perc sebességgel, majd a 250 °C tartása 3 percig

A TMS-származékok elemzésekor használt kolonnatér-hőfokprogram a következő volt:

- kiindulási hőfok 50 °C, tartva 1 percen át, utána felfűtés 140 °C-ig 10 °C/perc sebességgel, a 140 °C tartása 2 percig, ezt követően felfűtés 20 °C/perc sebességgel 210 °C-ig, majd 40 °C/perc sebességgel 280 °C-ig, ennek tartása 1 percig (teljes programidő: 18,25 perc)

A tBDMS-származékok elemzésekor használt kolonnatér-hőfokprogram a fentivel megegyezett, de ekkor a végső, 280 °C-os hőfokot nem 1 percig, hanem 4 percig tartotta a rendszer (teljes programidő: 21,25 perc).

##### 4.2.4.2. Tömegspektrometriás paraméterek

A transfer line, az ioncsapda és a manifold (vákuumtartály) hőfokai rendre 300°C, 210°C és 80°C voltak. Minden mérés során elektronütközéses ionizációt (EI) használtam, az ionizációs energia 70 eV volt. A kolonnáról eluálódó komponensek közvetlenül az ioncsapdában ionizálódtak (ún. belső ionizációs üzemmód).

Az egyes tömegspektrometriás adatgyűjtési üzemmódok általános paraméterei a következők voltak:

- Pásztázás (FS), Szelektív ionkövetés (SIM):  
filament (EI izzószál) áram: 25  $\mu\text{A}$ ; ionization storage level: m/z 39;  
pásztázott tömegtartomány (FS-módban): m/z 76-450
- Többszörös reakciókövetés (MRM):  
filament áram: 40  $\mu\text{A}$ ; ionization storage level: m/z 35; multiplier offset:  
300 V; izolációs ablak: m/z 3

A mérések első 5 percében az ionizáció ki volt kapcsolva a filament károsodásának megelőzése végett. A GC-MS/MS készülék vezérlését és az adatgyűjtést a Varian MS Workstation szoftver (6.9.3-as verzió) segítségével végeztem, mely beépülő modulként tartalmazta a NIST tömegspektrum adatbázis 2.0f-verzióját.

A mérési eredmények kiértékelésekor a különböző műveleti vakmintákban (SPE-vak, szűrő-vak, reagens-vak) esetlegesen megjelenő szennyezők válaszjeleit is figyelembe vettem. Az eredmények kiértékelése külső standard kalibrációs módszerrel történt.

## 5. Eredmények és értékelésük

### 5.1. A fenolok fragmentációs és származékképzési tanulmánya

A vizsgált vegyületek minőségi és mennyiségi analíziséhez első lépésként azonosítanom kellett a fenolok trimetil-szilil (TMS) és *terc*-butil-dimetil-szilil (tBDMS) származékainak tömegspektrometriás fragmentációja során keletkező ún. szelektív fragmentum ionokat (SFI).

A fragmentáció tanulmányozásához a célvegyületek HMDS reagenssel előállított TMS- és MTBSTFA reagenssel előállított tBDMS-származékainak 700-1000 pg/ $\mu$ L koncentrációjú standard oldatait injektáltam a GC-MS-be. A tömegspektrométert pásztázó (full scan) adatgyűjtési üzemmódban működtettem, hogy az egyes származékok összes jellemző fragmensét detektálni tudjam.

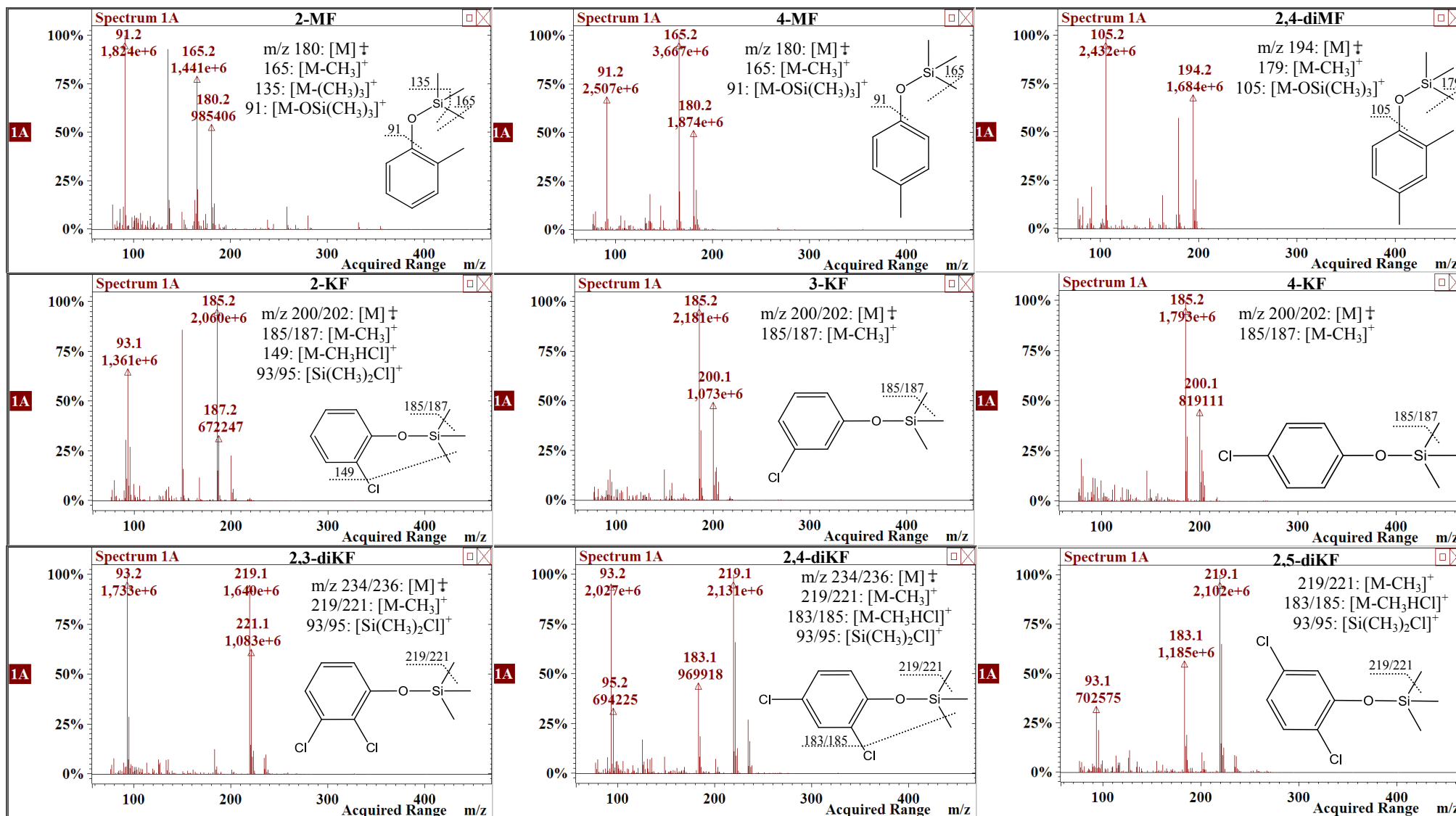
#### 5.1.1. A fenolok trimetil-szilil származékainak fragmentációja

A vizsgált fenolok TMS-származékainak FS adatgyűjtési üzemmódban felvett tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik feltételezett szerkezetei a 4. ábrán láthatók.

A vegyületek fragmentációjával kapcsolatban több szabályszerűség is megfigyelhető. A 4-n-oktil-fenol, a 4-n-nonil-fenol és a 4-nonil-fenol izomerek kivételével minden vizsgált vegyület tömegspektrumán megfigyelhetők a molekulaionnál 15 Da-nal kisebb tömegű, metil-gyök vesztéssel képződő fragmensek, melyek legtöbbször az adott vegyület legnagyobb intenzitású fragmensei közé tartoznak. Ezen ionok keletkezése az irodalmi adatok alapján (többek között [131,133,136]) általánosan jellemző a fenolok trimetil-szilil származékainak elektronütközéssel történő ionizáció során fellépő fragmentációjára, az alkalmazott szililező reagens típusától függetlenül.

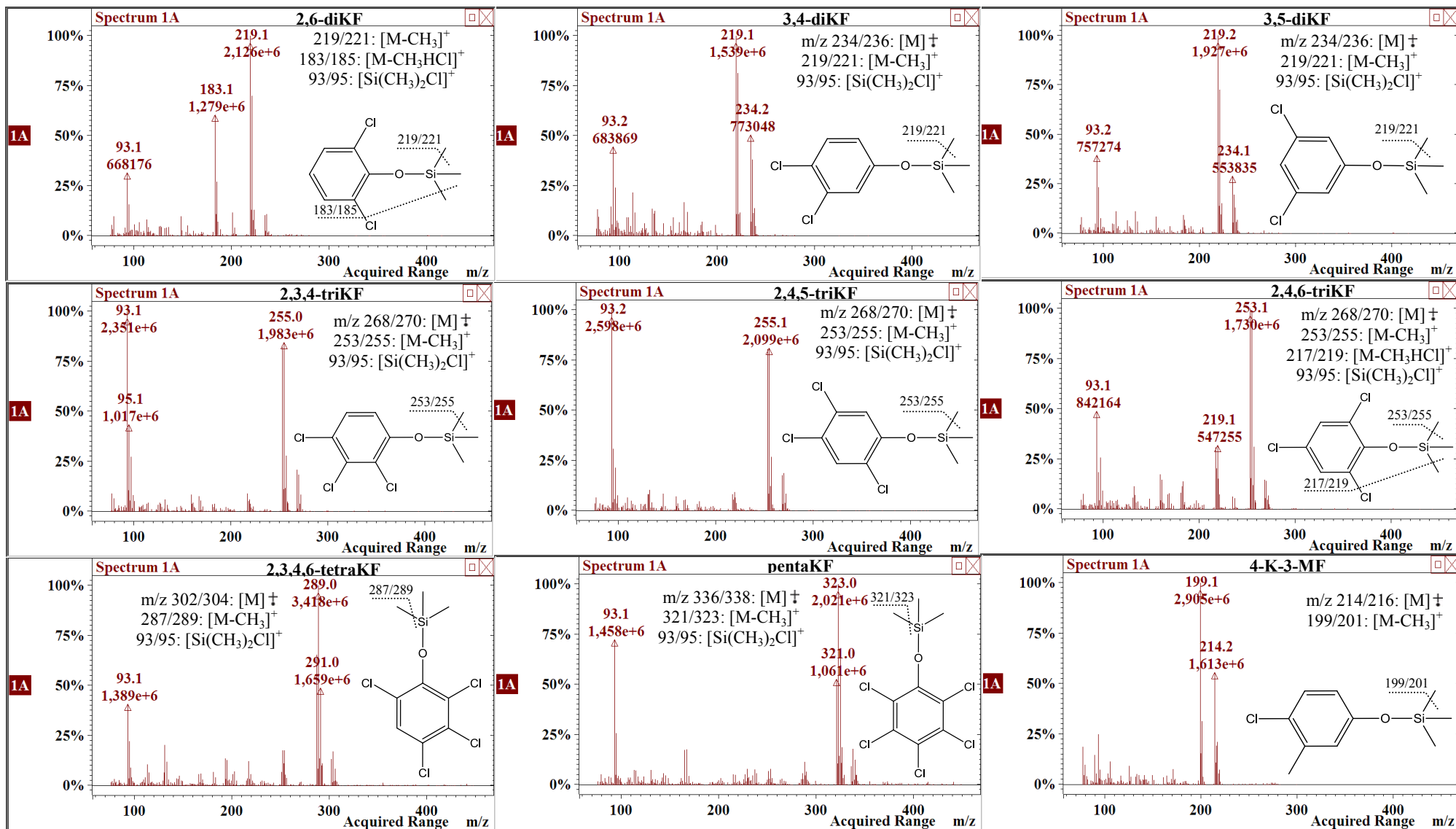
A vizsgált vegyületek nagy többségére érvényes fenti megfigyelés mellett vegyületcsoport-specifikus megállapításokat is lehet tenni. A krezolok (2-MF, 4-MF) és a 2,4-dimetil-fenol TMS-származékainak fragmentációjára jellemző a molekulaionból  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -csoport leszakadásával keletkező fragmens ( $m/z$  91), mely más vizsgált fenolszármazékok tömegspektrumában nincs jelen.

4. ábra A vizsgált fenolok TMS-származékainak tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik szerkezete (a vegyületnév-rövidítések magyarázata a 4.1 fejezetben található)

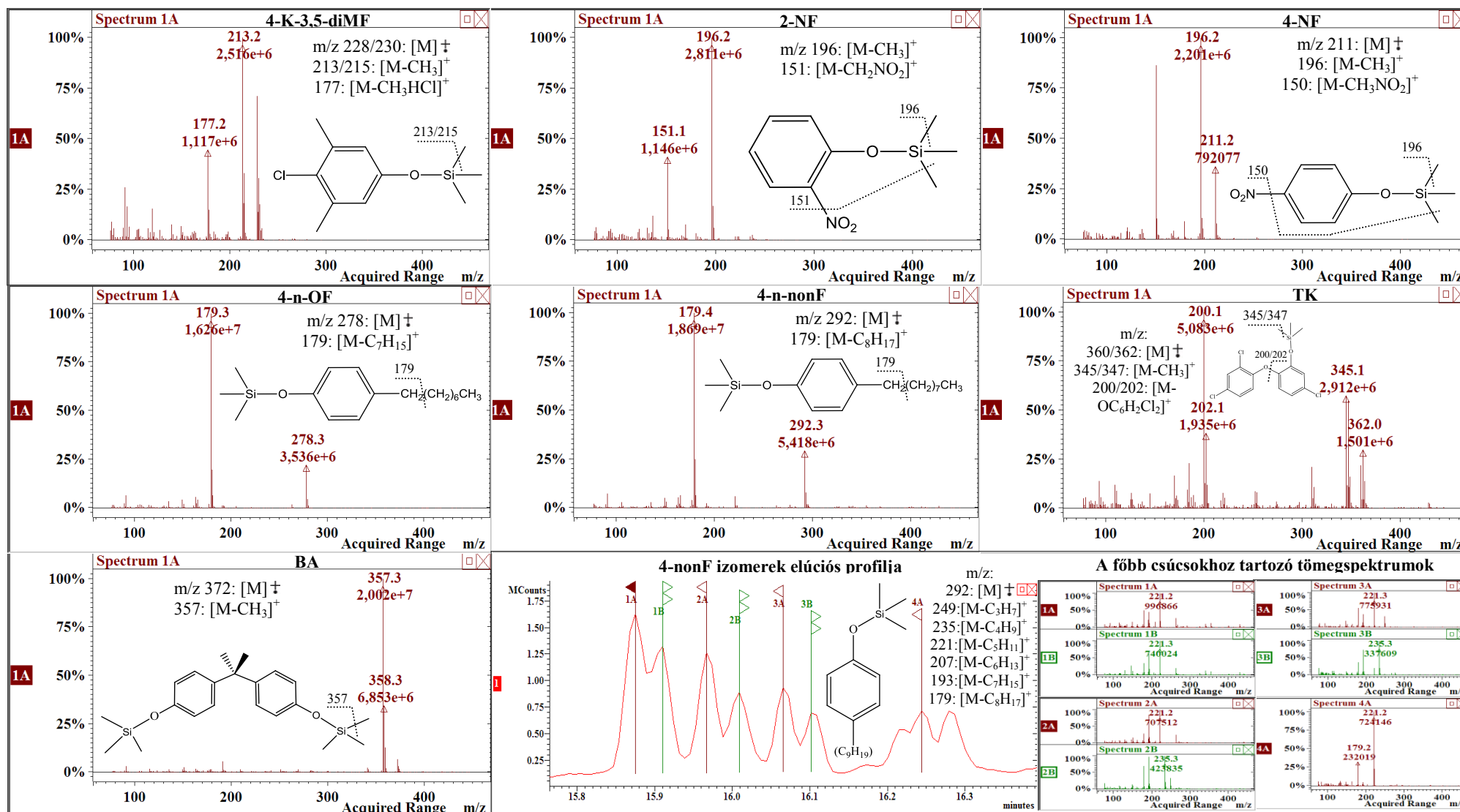




4. ábra (folytatás) A vizsgált fenolok TMS-származékainak tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik szerkezete



#### 4. ábra (folytatás) A vizsgált fenolok TMS-származékainak tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik szerkezete



A klór-fenolok fragmentációjával kapcsolatban több, egyéb fenolokra nem érvényes megállapítás is tehető. Az összes klórtartalmú fenol tömegspektrumán megfigyelhetők a klóratomot tartalmazó fragmensekhez tartozó izotópcsúcsok, melyek a klór természetes izotópeloszlása ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} \approx 75/24$ ) következtében nagy intenzitásúak is lehetnek, az adott fragmens klóratomjainak számától függően. Az egyes klórtartalmú fenolok molekulaionjai és a belőlük metil-gyök vesztéssel származtatható fragmensek ún. első izotópcsúcsaikhoz viszonyított intenzitását a 7. táblázat mutatja be. Egy klórtartalmú fragmens első izotópcsúcsa az adott – csak  $^{35}\text{Cl}$ -atomot tartalmazó – fragmensnél 2 Da-nal nagyobb tömegű, egy darab  $^{37}\text{Cl}$ -atomot tartalmazó izotopológhoz tartozó csúcs a tömegspektrumon.

**7. táblázat** Egyes klórtartalmú TMS-fenolok szelektív fragmentum ionjainak első izotópcsúcsaikhoz viszonyított intenzitása

Vegyület	TMS-származékok szelektív fragmentum ionjai, m/z	
	[M] <sup>+</sup> , ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ )	[M-15] <sup>+</sup> , ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ )
2-KF	200/202 (2,5/1)	185/187 (2,8/1)
3-KF	200/202 (2,2/1)	185/187 (2,9/1)
4-KF	200/202 (2,7/1)	185/187 (2,4/1)
2,3-diKF	234/236 (1,4/1)	219/221 (1,5/1)
2,4-diKF	234/236 (2,2/1)	219/221 (1,6/1)
2,5-diKF	234/236 (1,0/1)	219/221 (1,5/1)
2,6-diKF	234/236 (1,0/1)	219/221 (1,6/1)
3,4-diKF	234/236 (1,6/1)	219/221 (1,4/1)
3,5-diKF	234/236 (1,3/1)	219/221 (1,5/1)
2,3,4-triKF	268/270 (1,0/1)	253/255 (0,91/1)
2,4,5-triKF	268/270 (1,1/1)	253/255 (1,1/1)
2,4,6-triKF	268/270 (0,94/1)	253/255 (1,1/1)
2,3,4,6-tetraKF	302/304 (0,62/1)	287/289 (0,92/1)
pentaKF	336/338 (0,55/1)	321/323 (0,54/1)
4-K-3-MF	214/216 (2,7/1)	199/201 (2,6/1)
4-K-3,5-diMF	228/230 (2,6/1)	213/215 (2,6/1)
TK	360/362 (0,74/1)	345/347 (0,87/1)

**Jelölések:** [M]<sup>+</sup>: molekulaion; ( $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ): az adott, csak  $^{35}\text{Cl}$ -atomot tartalmazó SFI intenzitása az egy darab  $^{37}\text{Cl}$ -atomot tartalmazó izotopológiájának intenzitásához viszonyítva

A várakozásoknak megfelelően minél több klóratomot tartalmazott egy adott fragmens, annál kisebb volt az adott SFI intenzitása az első izotópcsúcsáéhoz viszonyítva. Az egy klóratomot tartalmazó fragmensektől az 5 klóratomot tartalmazó fragmensekig haladva az intenzitásarányok a molekulaionok esetében 2,2-2,7/1 és 0,55/1 között, a molekulaionokból metil-gyök vesztéssel származtatható fragmensek esetében pedig 2,4-2,8/1 és 0,54/1 között változtak. A klórtartalmú fenolok tömegspektrumain megjelenő nagy intenzitású izotópcsúcsoknak a tandem tömegspektrometriás módszerfejlesztés során jelentősége volt, melyet az 5.1.4. fejezetben fogok részletezni.

A vegyesen szubsztituált klór-fenolokat (4-K-3-MF, 4-K-3,5-diMF) leszámítva minden klór-fenol tömegspektrumán megtalálható egy nagy intenzitású, 93 Da tömegű fragmens, melyet Heberer és társai dimetil-szilil-kloridként ( $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}]^+$ ) azonosítottak [124]. Egy másik, számos szubsztituált klór-fenol (többek között 2-KF, 2,4-diKF, 2,4,6-triKF) fragmentációjára jellemző jelenség a hidrogén-klorid vesztés. A HCl-vesztés révén keletkező ionokat Takahashi és társai is megfigyelték származékolatlan monoklór-fenolok fragmentációja során, és a jelenséget a klór-fenolok aromás gyűrűjéhez kapcsolódó klóratom speciális viselkedésével (ún. "ring-walk" mechanizmussal) magyarázták [159].

A nitro-fenolok trimetil-szilil származékainak fragmentációjára a molekulaionból egy metil-gyök és a nitro-csoport leszakadásával keletkező fragmensek képződése jellemző. A 4-n-oktil-fenol és a 4-n-nonil-fenol fragmentációja során szinte kizárólag a molekulaionból heptil-, illetve oktil-gyök vesztéssel származtatható fragmensek keletkeznek.

A 4-nonil-fenol izomerek TMS-származékainak fragmentációja is különlegesnek mondható. Mint ahogy a 2.1.1. fejezetben már említettem, a 84852-15-3-as CAS-számmal azonosított 4-nonil-fenol izomerek közé számos különböző, elágazó nonil-csoportot tartalmazó izomer tartozik. Egyes vélemények szerint környezeti mintákban akár 50-80 különböző izomer is előfordulhat egyszerre [106]. Az elmúlt években több kutatócsoport is erőfeszítést tett a 4-nonil-fenol izomer elegyet alkotó komponensek azonosítására. Wheeler és társai gázkromatográfiás elválasztást követő tömegspektrometriás és Fourier-transzformációs infravörös detektálással [160], Moeder és társai pedig gázkromatográfiás-tandem tömegspektrometriás meghatározást követő klaszter-analízissel [161] illetve kétdimenziós gázkromatográfiát követő nagyfelbontású / nagy tömegpontosságú tömegspektrometriás detektálás felhasználásával [162] kísérelték meg az egyes

komponensek azonosítását, de még ezek a speciális technikák sem voltak alkalmasak az összes izomer önálló meghatározására.

A 4-nonil-fenol izomerek TMS-származékainak mérésekor kapott elúciós profil és a főbb csúcsokhoz tartozó tömegspektrumok a 4. ábrán láthatóak (42. oldal). Az eredmények alapján a 4-nonil-fenol izomerek szelektív fragmentum ionjai a molekulaionból különböző alkil-gyökök kilépésével származtathatóak. Mivel az izomer elegyet alkotó összes komponens nem tudtam elválasztani egymástól, az irodalomban a 4-nonil-fenol izomerek analizésére elterjedt eljárást [84,106] követve, a további mérések során mindig a detektált izomerek összegét elemeztem. A 4-n-nonil-fenol retenciós ideje és fragmentációja különbözik a többi 4-nonil-fenol izomerétől, így ezt a vegyületet önállóan is mérni tudtam.

#### **5.1.2. A fenolok *terc*-butil-dimetil-szilil származékainak fragmentációja**

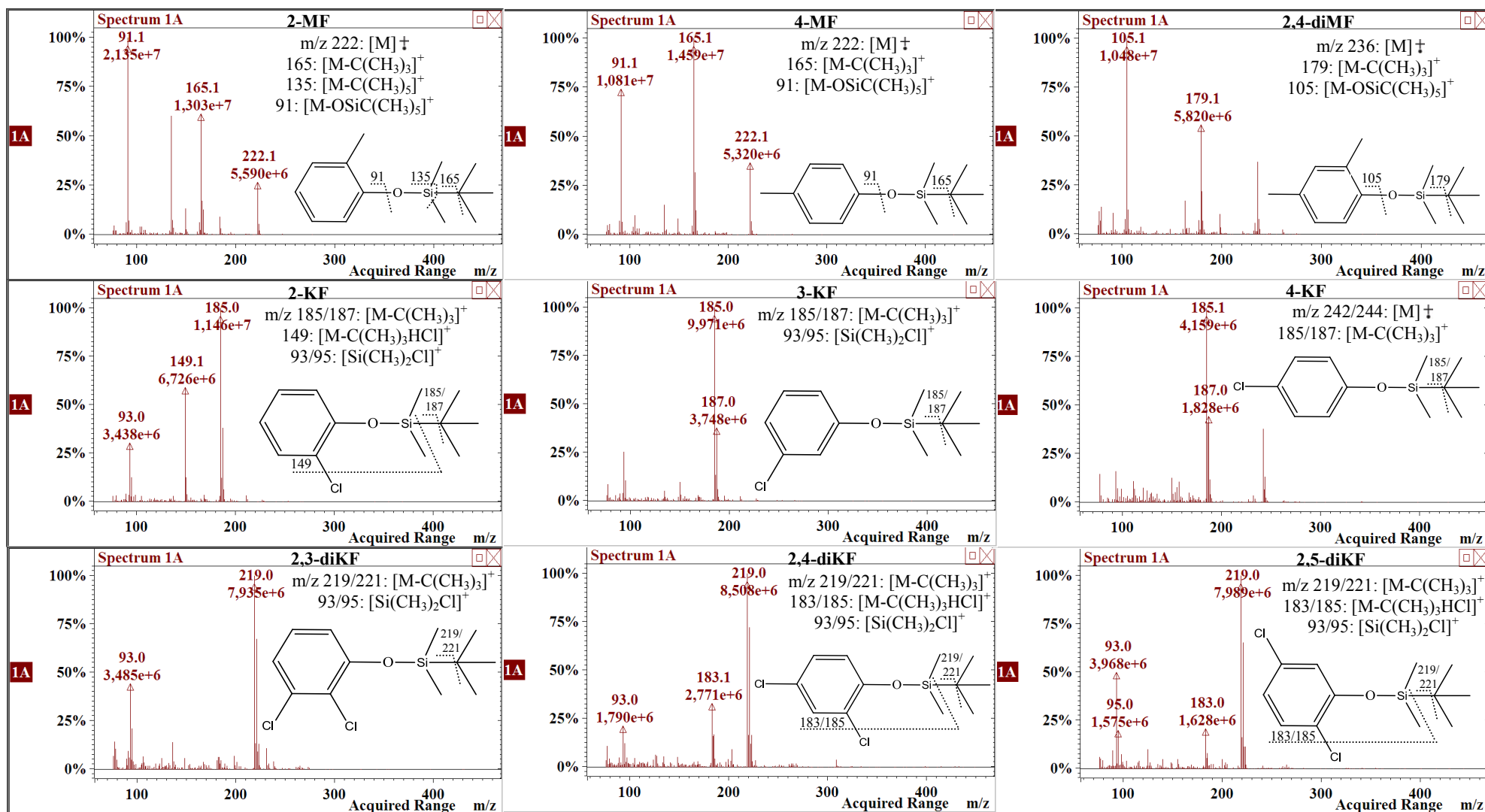
A vizsgált fenolok tBDMS-származékainak FS adatgyűjtési üzemmódban felvett tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik feltételezett szerkezetei az 5. ábrán láthatók.

A biszfenol-A kivételével minden vizsgált fenol tBDMS-származékának tömegspektrumán megfigyelhetőek a molekulaionokból *terc*-butil csoport vesztéssel képződő, azoknál 57 Da-nal kisebb tömegű fragmensek. A legtöbb vegyület tömegspektrumán – az irodalmi adatokkal [124,125] összhangban – ezek a karakterisztikus fragmensek a legintenzívebbek. A molekulaionok relatív intenzitása általában kisebb volt az adott fenol TMS-származékánál tapasztaltakhoz képest.

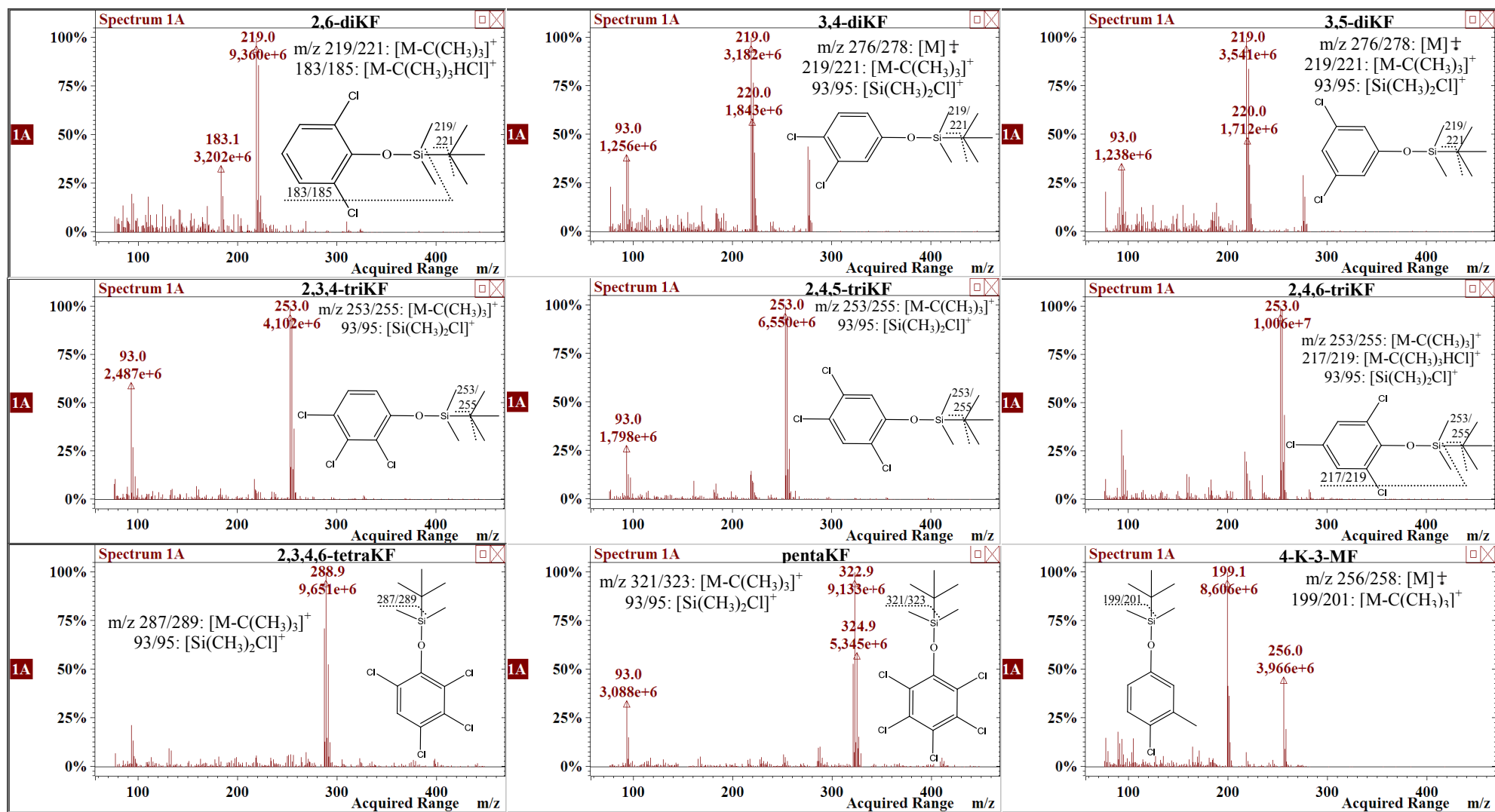
A fenolok trimetil-szilil származékainak fragmentációjával kapcsolatban tett vegyületcsoport-specifikus megállapítások egy része érvényes a vegyületek tBDMS-származékaira is. A krezolok (2-MF, 4-MF) tBDMS-származékainak fragmentációjára a TMS-származékoknál tapasztaltakhoz hasonlóan jellemző a molekulaionból OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-csoport leszakadásával keletkező fragmens (m/z 91) jelenléte, mely azonban a 2,4-dimetil-fenol spektrumán nem észlelhető.

A klór-fenolok klórtartalmú fragmenseinek első izotópcsúcsaikhoz viszonyított intenzitásai nem tértek el szignifikánsan az 5.1.1. fejezetben a TMS-származékokra bemutatott értékektől, ami nem meglepő, mivel ezek az intenzitásarányok csak a fragmensek klóratomjainak számától függenek.

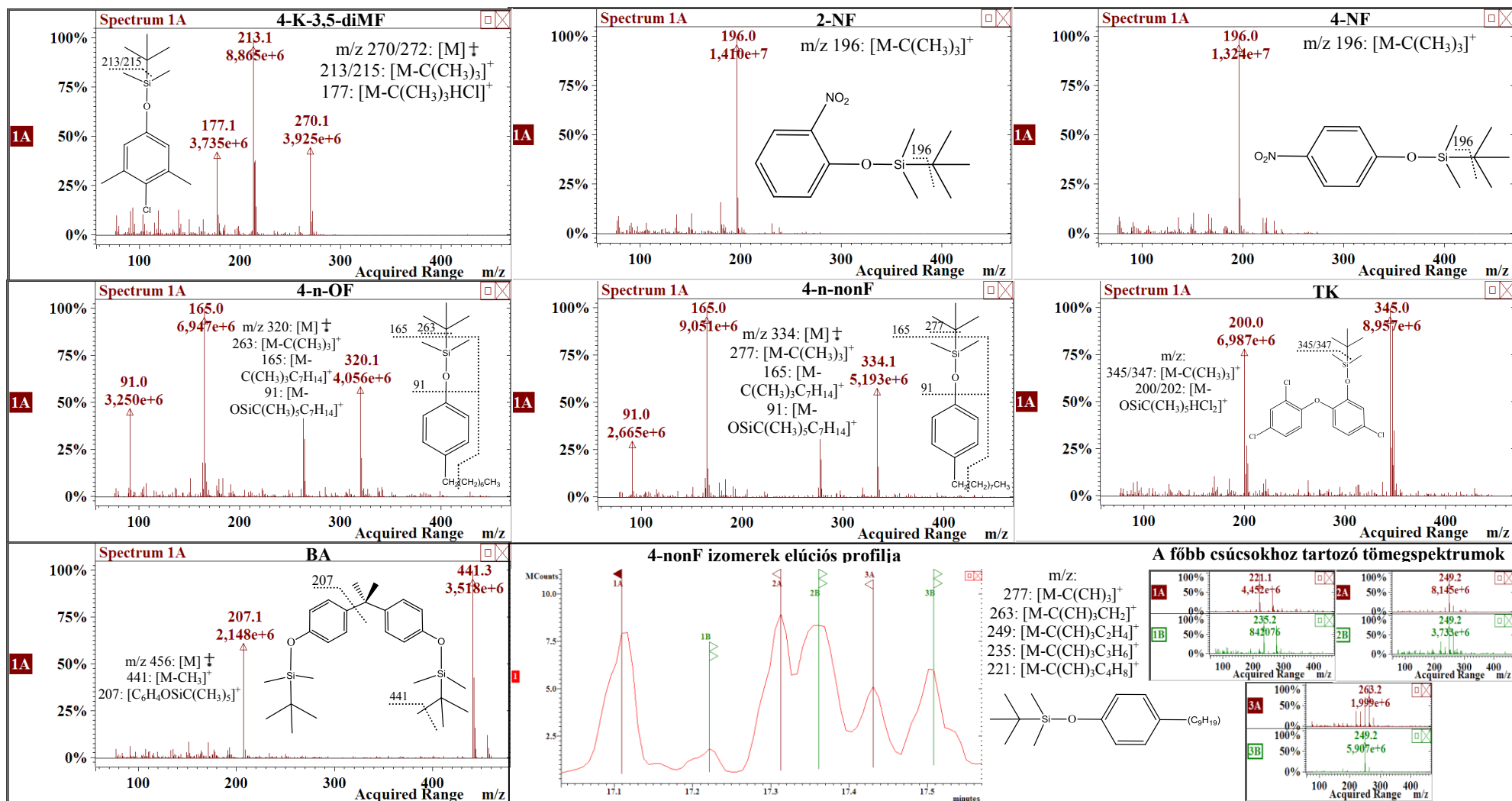
5. ábra A vizsgált fenolok tBDSM-származékainak tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik szerkezete



5. ábra (folytatás) A vizsgált fenolok tBDMS-származékainak tömegspektrumai és szelektív fragmentum ionjaik szerkezete



5. ábra (folytatás) A vizsgált fenolok tBDMS-származékainak tömegspektrumai és főbb szelektív fragmentum ionjaik szerkezete





A klór-fenolok tBDMS-származékainak tömegspektrumain is megfigyelhetők voltak az előző fejezetben ismertetett dimetil-szilil-klorid ( $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}]^+$ ,  $m/z$  93), valamint – egyes klór-fenolok esetében – a HCl-vesztéssel képződő fragmensek.

A nitro-fenolok tBDMS-származékainak spektrumán a TMS-származékokéval ellentétben nem jelentek meg a nitro-csoport vesztéssel levezethető fragmensionok. A 4-n-oktil-fenol és a 4-n-nonil-fenol fragmentációja is eltért trimetil-szilil származékaikétól: a TMS-származékok esetében kapott – a molekulaionokon kívül kizárólag azok heptil-, illetve oktil-gyök vesztett fragmenseit tartalmazó – tömegspektrumok helyett összetettebb, a tBDMS-csoport távozására utaló spektrumokat regisztráltam.

A 4-nonil-fenol izomerek tBDMS-származékainak fragmentációja a TMS-származékaiknál tapasztaltakhoz hasonlóan ment végbe: az egyes fragmensek szerkezetét a molekulaionból különböző alkil-gyökök kilépésével lehetett levezetni.

### 5.1.3. Különböző szililező szerek hatékonyságának összevetése

A fenolok analitikai célú származékképzésével kapcsolatos irodalomban a különböző szililező reagensek hatékonyságának összehasonlításáról – egy, a nitro-fenolok BSTFA-val és MTBSTFA-val végzett szililezését tárgyaló kutatás eredményeit leszámítva [163] – nincsenek adatok.

Azt követően, hogy azonosítottam a vizsgált fenolok trimetil-szilil és *terc*-butil-dimetil-szilil származékainak szelektív fragmentum ionjait, összehasonlítottam öt szililező szer – a TMS-származékokat képző HMDS, BSTFA, MSTFA és TMSDMC, valamint a tBDMS-származékokat szolgáltató MTBSTFA – hatékonyságát a célvegyületek szilil származékainak előállítására. E célból a vizsgált fenolok különböző szililező reagensekkel előállított (90 perc, 70 °C) származékainak – az egyes vegyületekre körülbelül 1 ng/μL koncentrációjú – standard oldatait injektáltam a GC-MS-be. A tömegspektrométert pásztázó (FS) adatgyűjtési üzemmódban működtettem.

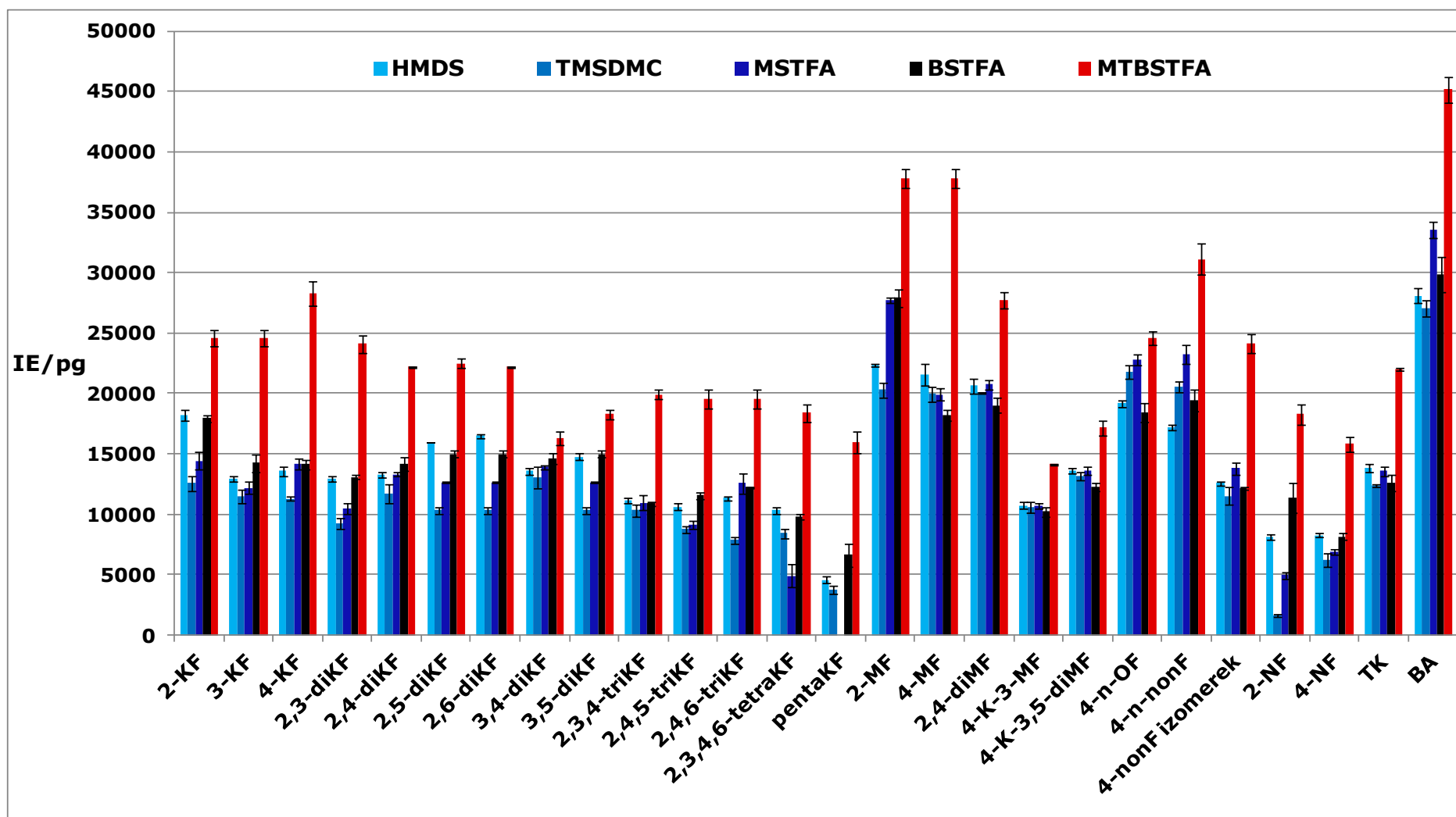
Az értékeléshez választott SFI-eket, az egyes származékok retenciós időit, valamint a különböző fenolok származékaira az egyes szililező szerek alkalmazásakor kapott, integrátor egység / pg-ban kifejezett érzékenységeket a 8. táblázatban foglaltam össze, míg a 6. ábra az érzékenységek összehasonlítását könnyíti meg.

**8. táblázat** A vizsgált fenolok 5 különböző szililező szerrel végzett származékképzési tanulmánya

Vegyület	Retenció idő, perc		SFI, m/z		Különböző reagensekkel kapott érzékenységek, IE / pg (RSD %)				
	TMS	tBDMS	TMS	tBDMS	HMDS	TMSDMC	MSTFA	BSTFA	MTBSTFA
2-MF	8,30	12,36	180, 165, 135, 91	222, 165, 135, 91	22370 (0,67)	20308 (2,96)	27727 (0,61)	27904 (2,53)	37807 (1,94)
4-MF	8,58	12,36	180, 165, 91	222, 165, 91	21584 (3,97)	19945 (3,19)	19931 (2,60)	18199 (2,68)	***
2-KF	9,44	13,61	185, 149, 93	185, 149, 93	18188 (2,48)	12565 (4,65)	14450 (4,80)	17976 (1,59)	24606 (2,73)
3-KF	9,57	13,62	200, 185	187, 185	12954 (2,04)	11471 (4,87)	12208 (3,79)	14250 (5,22)	***
2,4-diMF	9,64	13,95	194, 179, 105	236, 179, 105	20646 (3,04)	20069 (0,46)	20749 (1,87)	19038 (3,20)	27704 (2,37)
4-KF	9,85	14,17	200, 185	242, 185	13605 (2,83)	11317 (1,80)	14175 (3,44)	14142 (2,54)	28271 (3,57)
4-K-3-MF	11,20	15,26	214, 199	256, 199	10739 (2,78)	10615 (4,52)	10736 (2,12)	10209 (3,66)	14125 (0,50)
3,5-diKF	11,64	15,74	236, 234, 221, 219, 93	221, 219, 93	14755 (1,89)	10321 (3,16) ***	12664 (0,51) ***	15009 (1,78) ***	22510 (1,60)
2,5-diKF	11,65	15,82	221, 219, 183, 93	221, 219, 183, 93	15995 (0,11)				18314 (2,14)
2,6-diKF	11,71	15,94	221, 219, 183, 93	221, 219, 183	16482 (1,02)				22189 (0,39)
2,4-diKF	12,04	15,95	221, 219, 183, 93	221, 219, 183, 93	13238 (1,69)	11725 (6,7)	13331 (1,34)	14139 (3,90)	***
2,3-diKF	12,42	16,17	221, 219, 93	221, 219, 93	12935 (2,07)	12935 (2,07)	9261 (4,62)	10510 (4,38)	24093 (2,97)
2-NF	12,58	16,31	211, 196, 151	196	8123 (2,89)	1611 (5,60)	4959 (5,31)	11362 (10,8)	18270 (4,54)
3,4-diKF	12,61	16,11	236, 234, 221, 219, 93	278, 276, 221, 219, 93	13568 (2,25)	13063 (6,9)	13941 (1,13)	14617 (3,33)	16329 (3,46)
4-K-3,5-diMF	12,82	16,35	228, 213, 177	270, 213, 177	13589 (1,63)	13180 (2,48)	13651 (2,52)	12285 (3,05)	17164 (3,55)
2,4,6-triKF	13,81	16,56	255, 253, 219, 217, 93	255, 253, 219, 217, 93	11330 (1,68)	7868 (3,21)	12560 (6, 8)	12230 (0,44)	19546 (3,76)
2,4,5-triKF	14,16	16,56	255, 253, 93	255, 253, 93	10648 (2,44)	8799 (3,21)	9145 (4,17)	11571 (2,58)	***
4-NF	14,01	16,48	211, 196, 150	196	8289 (2,40)	6251 (8,75)	6917 (3,70)	8177 (3,08)	15808 (3,69)
2,3,4-triKF	14,86	16,69	255, 253, 95, 93	255, 253, 95, 93	11139 (2,34)	10341 (4,60)	10939 (5,7)	10877 (1,49)	19932(2,09)
2,3,4,6-tetraKF	15,62	16,84	291, 289, 287, 93	291, 289, 287, 93	10322 (2,95)	8453 (2,48)	4934 (19)	9771 (2,14)	18402 (4,03)
4-nonF izomerek	15,85-16,25	17,01-17,58	235, 221, 207, 193, 179	263, 249, 235, 221	12574 (1,06)	11541 (6,70)	13816 (3,74)	12175 (1,16)	24120 (3,15)
4-n-OF	16,39	17,51	278, 179	320, 263, 165, 91	19198 (1,37)	21807 (2,42)	22794 (1,97)	18427 (4,08)	24608 (2,18)
pentaKF	16,65	17,67	325, 323, 321, 93	325, 323, 321, 93	4587 (6,7)	3805 (2,48)	<LOQ	6661 (14)	15986 (5,7)
4-n-nonF	16,83	17,75	292, 179	334, 277, 165, 91	17208 (1,57)	20577 (2,15)	23293 (3,37)	19422 (4,37)	31094 (4,12)
TK	17,66	18,37	362, 347, 345, 202, 200	347, 345, 202, 200	13895 (2,41)	12401 (0,72)	13566 (2,55)	12617 (5,40)	22004 (0,44)
BA	17,91	19,67	358, 357	456, 441, 207	28103 (2,07)	27042 (2,47)	33558 (1,92)	29874 (4,81)	45163 (2,39)

**Jelölések:** SFI: a kiértékeléshez választott szelektív fragmentum ionok; IE / pg: a kiértékeléshez választott SFI-k válaszjelének összege 1 pg injektált fenolszármazékokra vonatkoztatva; \*\*\*: a koelúcióban lévő, közös SFI-kel rendelkező származékok együtt lettek kiértékelve (a HMDS-el készült származékok válaszjelei külön oldatokból lettek meghatározva); RSD %: a százalékban megadott relatív tapasztalati szórások három párhuzamos mérés hibáját reprezentálják

6. ábra A vizsgált fenolok TMS- és tBDMS-származékaira vonatkozó érzékenységek (IE/pg) az alkalmazott szililező szer függvényében



**Jelölések:** a kék szín különböző árnyalataival a TMS-származékokat képző szililező szerekkel, piros színnel pedig a tBDMS-származékokat szolgáltató MTBSTFA használatával kapott érzékenységeket jelöltem; a hibasávok három párhuzamos mérés szórását reprezentálják (adatok a 8. táblázatban)

A trimetil-szilil és *terc*-butil-dimetil-szilil származékok retenciós időiből látszik, hogy az optimált kolonnatér-hőfokprogram ellenére bizonyos származékok nem váltak el teljesen egymástól: a TMS-származékok közül a 3,5-diKF, 2,5-diKF, 2,6-diKF, 2-NF és a 3,4-diKF, a tBDMS-származékok közül a 2-MF, 4-MF, 2-KF, 3-KF, 2,6-diKF, 2,4-diKF, 2,4,6-triKF és a 2,4,5-triKF teljes vagy részleges koelúcióban voltak. Az egymástól teljesen el nem választható, azonos SFI-kel rendelkező konstitúciós izomerek együtt lettek kiértékelve, így az ezekre a származékokra megadott érzékenységek a koelválódó komponensek összesített válaszjele és injektált tömegeik összege alapján lettek kiszámolva. A HMDS-el készített származékok külön-külön oldatokból lettek felvéve, ezért ezekre a fentiek nem vonatkoznak.

A különböző szililező szerekkel kapott érzékenységeket tanulmányozva kitűnik, hogy a tBDMS-származékok érzékenysége átlagosan közel kétszerese a TMS-származékokénak. Ez az eredmény összhangban van a fejezet elején említett, különböző nitro-fenolok TMS- és tBDMS-származékainak válaszjeleit összehasonlító kutatás adataival [163]. A HMDS-el, TMSDMC-vel, MSTFA-val, és BSTFA-val előállított TMS-származékokra kapott érzékenységek néhány vegyület kivételével (2-KF, 2,5-diKF, 2,6-diKF, 2-NF, pentaKF) nem tértek el szignifikánsan egymástól.

Tekintve, hogy a HMDS-reagens ára a harmada-tizede a másik 4 vizsgált származékképző szerének, és az alkalmazásakor kapott, jól reprodukálható (RSD %: 0,11-6,7) érzékenységek csak az MTBSTFA értékeitől maradnak el szignifikánsan, ezt a reagenst alkalmaztam az összes további méréshez. Egy külön méréssorozatotban vizsgáltam a HMDS-el elérhető érzékenységeket az alkalmazott reakcióidő függvényében: a 30 perc reakcióidő után kapott eredmények nem tértek el szignifikánsan a hosszabb reakcióidők esetén kapott értékektől, ezért minden további mérés során 30 perc származékképzési időt alkalmaztam.

#### **5.1.4. Tandem-tömegspektrometriás meghatározási módszer (MRM) fejlesztése**

A vizsgált vegyületek származékképzéséhez használt szililező szer kiválasztását követően megkezdtem egy többszörös reakciókövetésen (MRM) alapuló, mind a 26 célvegyület szimultán elemzésére alkalmazható tandem tömegspektrometriás meghatározási módszer fejlesztését.

A folyamat több lépésben zajlott, melyekhez a GC-MS készülék vezérlő szoftverének tandem tömegspektrometriás módszerfejlesztést segítő modulját (AMD) is igénybe vettem.

Első lépésként a fenolok TMS-származékainak szelektív fragmentum ionjai közül kiválasztottam az MRM-üzemmódban végbemenő másodlagos fragmentáció ideális prekursor ionjait. Az MRM-módszer szelektivitásának és érzékenységének növelése érdekében minden vegyület esetében törekedtem a lehető legnagyobb  $m/z$ -értékű és intenzitású SFI-ket választani prekursorokként. E két szempont érvényesítéséhez fontos volt az is, hogy a kiválasztott prekursor ionok ütközéssel indukált disszociációja (CID) során keletkező produktum ionok száma korlátozott, intenzitásuk viszont jó reprodukálhatóság mellett minél nagyobb legyen. Ebben a lépésben a szoftver által ajánlott CID-amplitúdókat és iontárolási határ értékeket (excitation storage level) használtam az egyes prekursorion-jelöltek produktum ion spektrumának felvételére.

Miután vegyületenként kiválasztottam a megfelelő prekursor és a hozzájuk tartozó produktum ionokat, minden átmenetre egyesével optimalám az ütközéssel indukált disszociáció amplitúdóját, hogy a prekursor ionok másodlagos fragmentációja során képződő produktum ionok intenzitása a lehető legnagyobb legyen. Az iontárolási határ változtatása nem befolyásolta érdemben a válaszjeleket, így az AMD-szoftvermodul által javasolt értékeket használtam.

Az egyes vegyületek elemzéséhez kiválasztott prekursor ionokat, a hozzájuk tartozó produktum ionokat és azok intenzitásarányait, valamint az optimalt gerjesztési paramétereket a 9. táblázatban foglaltam össze. A 7. ábrán egy vegyületenként 800-1000  $\text{pg}/\mu\text{L}$  koncentrációjú, mind a 26 vizsgált vegyületet tartalmazó standard oldat kromatogramja látható a végleges MRM-módszerrel rögzítve.

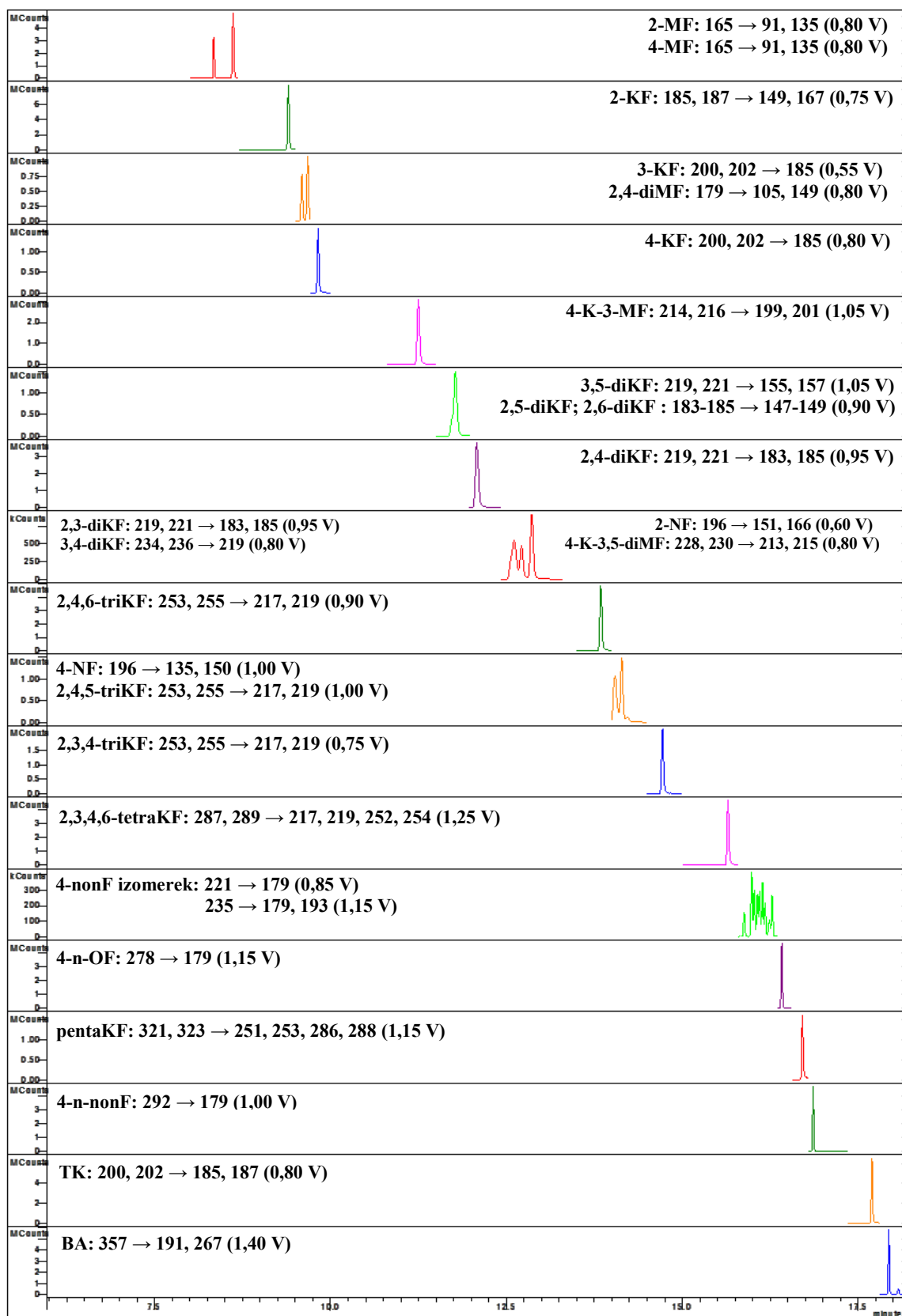
A vizsgált vegyületek többsége esetében a molekulaionból metil-gyök vesztéssel levezethető SFI-k ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ) bizonyultak ideális prekursor ionoknak. A klórtartalmú fenolok esetében a kizárólag  $^{35}\text{Cl}$ -atomokat tartalmazó,  $M$  Da tömegű fragmenseken kívül azok egy darab  $^{37}\text{Cl}$ -atomot tartalmazó,  $M+2$  Da tömegű izotopológjait is prekursoroknak választottam. Mivel ezek a fragmensek az 5.1.1 fejezetben említettek szerint sokszor nagy relatív intenzitással rendelkeznek (5.1.1. fejezet, 7. táblázat és a tömegspektrumok a 4. ábrán), használatukkal akár jelentősen nőhet a módszer érzékenysége az adott vegyületre.

**9. táblázat** Optimált MRM-paraméterek a vizsgált fenolok TMS-származékainak tandem tömegspektrometriás meghatározására

Vegyület	Retenciósi idő, perc	Prekurzor ionok (PI), m/z	Gerjesztési paraméterek		Produktrum ionok, m/z (relatív intenzitás, %)
			Iontárolási határ, m/z	CID-amplitúdó, V	
2-MF	8,30	165 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	62,9	0,80	<b>91</b> (34) [PI-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , <b>135</b> (100) [PI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
4-MF	8,58	165 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	62,9	0,80	<b>91</b> (100) [PI-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , <b>135</b> (56) [PI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
2-KF	9,44	185, 187 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,5	0,75	<b>149</b> (100) [PI-HCl] <sup>+</sup> , <b>167</b> (45)
3-KF	9,57	200, 202 [M] <sup>+</sup>	76,6	0,55	<b>185</b> (100) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
2,4-diMF	9,64	179 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	68,2	0,80	<b>105</b> (100) [PI-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , <b>149</b> (85) [PI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
4-KF	9,85	200, 202 [M] <sup>+</sup>	76,2	0,80	<b>185</b> (100) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
4-K-3-MF	11,20	214, 216 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	81,9	1,05	<b>199</b> (100), <b>201</b> (31) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
3,5-diKF	11,64	219, 221 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	83,8	1,05	<b>155</b> (100), <b>157</b> (53) [PI-(Cl+2CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
2,5-diKF	11,65	183, 185 (PI <sub>1</sub> ) [M-CH <sub>3</sub> -HCl] <sup>+</sup> ; 184 (PI <sub>2</sub> ) [M-CH <sub>3</sub> -Cl] <sup>+</sup>	70,1	0,90	<b>147</b> (100) [PI <sub>1</sub> -HCl] <sup>+</sup> , <b>148</b> (92) [PI <sub>1</sub> -Cl] <sup>+</sup> , <b>149</b> (4) [PI <sub>2</sub> -Cl] <sup>+</sup>
2,6-diKF	11,71				<b>147</b> (98) [PI <sub>1</sub> -HCl] <sup>+</sup> , <b>148</b> (100) [PI <sub>1</sub> -Cl] <sup>+</sup> , <b>149</b> (10) [PI <sub>2</sub> -Cl] <sup>+</sup>
2,4-diKF	12,04	219, 221 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	83,8	0,95	<b>183</b> (100), <b>185</b> (26) [PI-HCl] <sup>+</sup>
2,3-diKF	12,42	219, 221 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	83,8	0,95	<b>183</b> (100), <b>185</b> (24) [PI-HCl] <sup>+</sup>
2-NF	12,58	196 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	74,7	0,60	<b>151</b> (79) [PI-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , <b>166</b> (100) [PI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
3,4-diKF	12,61	234, 236 [M] <sup>+</sup>	89,2	0,80	<b>219</b> (100) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
4-K-3,5-diMF	12,82	228, 230 [M] <sup>+</sup>	87,3	0,80	<b>213</b> (100), <b>215</b> (38) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
2,4,6-triKF	13,81	253, 255 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	96,8	0,90	<b>217</b> (100), <b>219</b> (48) [PI-HCl] <sup>+</sup>
2,4,5-triKF	14,16	253, 255 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	96,8	1,00	<b>217</b> (100), <b>219</b> (43) [PI-HCl] <sup>+</sup>
4-NF	14,01	196 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	74,7	1,00	<b>135</b> (25) [PI-NO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , <b>150</b> (100) [PI-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ,
2,3,4-triKF	14,86	253, 255 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	96,4	0,75	<b>217</b> (100), <b>219</b> (48) [PI-HCl] <sup>+</sup>
2,3,4,6-tetraKF	15,62	287, 289 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	109,4	1,25	<b>217</b> (32), <b>219</b> (11) [PI-2Cl] <sup>+</sup> , <b>252</b> (100), <b>254</b> (69) [PI-Cl] <sup>+</sup>
4-nonF izomerek	15,85-16,25	221 [M-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup>	84,2	0,85	<b>179</b> (100) [PI-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>
		235 [M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	89,5	1,15	<b>179</b> (59-98) [PI-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , <b>193</b> (100) [PI-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>
4-n-OF	16,39	278 [M] <sup>+</sup>	105,9	1,15	<b>179</b> (100) [PI-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ] <sup>+</sup>
pentaKF	16,65	321, 323 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	122,3	1,15	<b>251</b> (52), <b>253</b> (32), [PI-2Cl] <sup>+</sup> , <b>286</b> (94), <b>288</b> (100) [PI-Cl] <sup>+</sup>
4-n-nonF	16,83	292 [M] <sup>+</sup>	111,3	1,00	<b>179</b> (100) [PI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ] <sup>+</sup>
TK	17,66	200, 202 [M-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	76,6	0,80	<b>185</b> (100), <b>187</b> (30) [PI-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
BA	17,91	357 [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	136,0	1,40	<b>191</b> (100) [PI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , <b>267</b> (48) [PI-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

**Jelölések:** [M]<sup>+</sup> : molekulaion; PI: prekurzor ion

**7. ábra** A 26 célvegyület standard oldatának kromatogramja az optimált MRM módszerrel felvéve, az egyes adatgyűjtési szegmensekhez tartozó vegyületek feltüntetésével



A tandem tömegspektrometriás módszer fejlesztése kapcsán a fent tárgyaltakon kívül fontos még megemlíteni a 4-nonil-fenol izomerek esetét. Az 5.1.1. fejezetben említetteknek megfelelően a 4-nonil-fenol izomerek TMS-származékainak szelektív fragmentum ionjai a molekulaionból különböző alkil-gyökök kilépésével származtathatóak. A vegyületek SFI-i közül a két legintenzívebb ion szerkezete a molekulaionból pentil-, illetve butil-gyök vesztéssel vezethető le ( $[M-C_5H_{11}]^+$ ,  $m/z$  221; illetve  $[M-C_4H_9]^+$ ,  $m/z$  235). Ezek közül a fragmensek közül legalább az egyik a 4-nonil-fenol izomerek elúciós profiljához tartozó összes tömegspektrumon megtalálható volt (5.1.1. fejezet, 4. ábra), ezért e vegyületek esetében ezt a két fragmenst választottam prekursor ionoknak.

## **5.2. A GC-MS/(MS)-módszer analitikai teljesítményjellemzőinek meghatározása**

### **5.2.1. Az FS, SIM és MRM adatgyűjtési üzemmódok összevetése**

Az MRM-eljárás kifejlesztése után meghatároztam a GC-MS/(MS)-módszer analitikai teljesítményjellemzőit az FS, a SIM, és az MRM adatgyűjtési üzemmódokban, a vizsgált vegyületek TMS-származékait 0,3-1000 pg/ $\mu$ L koncentrációban tartalmazó standard kalibráló oldatok segítségével, azonos gázkromatográfiás körülmények között. Az FS- és MRM-üzemmódokban alkalmazott tömegspektrometriás paraméterek megegyeztek a fenolok TMS-származékaira a 8., illetve a 9. táblázatban megadottakkal. A szelektív ionkövetés (SIM) üzemmódot úgy állítottam be, hogy a tömegspektrométer csak az egyes fenolok azon SFI-it detektálja, melyeket az FS-üzemmódban a kiértékeléshez használtam.

A kapott eredményeket, azaz a linearitást jellemző regressziós együtthatókat, a legkisebb meghatározható injektált mennyiségeket (ILQ), az ILQ-k alapján számított meghatározási határokat és az egyes vegyületekre a különböző adatgyűjtési üzemmódokban kapott jel/zaj értékek egymáshoz viszonyított arányait a 10. táblázat tartalmazza.

Az eredményekből kitűnik, hogy a 8 pontra illesztett kalibráló egyenesek regressziós együtthatója nem függött az alkalmazott adatgyűjtési üzemmódtól, ezzel szemben a kapott ILQ, LOQ és jel/zaj értékekben különbség mutatkozott az egyes technikák között.



**10. táblázat** A GC-MS/(MS)-módszer analitikai teljesítményjellemzőinek meghatározása FS, SIM és MRM adatgyűjtési üzemmódokban

Vegyület	Linearitás ( $R^2$ , 0,3-1000 pg)			ILQ, pg			LOQ, ng/L (1L minta feldolgozása esetén)			Jel/zaj értékek aránya	
	FS	SIM	MRM	FS	SIM	MRM	FS	SIM	MRM	SIM/FS	MRM/SIM
2-MF	0,9779	0,9989	0,9943	73	73	37	27	27	14	3,5	5,5
4-MF	0,9924	0,9985	0,9933	15	15	3,7	5,6	5,6	1,4	4,3	3,6
2,4-diMF	0,9953	0,9982	0,9946	13	3,2	3,2	4,8	1,2	1,2	1,3	4,6
2-KF	0,9992	0,9997	0,9998	39	39	0,39	15	15	0,15	1,2	20
3-KF	0,9989	0,9997	0,9996	11	2,8	0,57	4,3	1,1	0,21	1,7	2,0
4-KF	0,9993	0,9998	0,9996	8,3	8,3	0,42	3,1	3,1	0,16	1,9	2,1
2,3-diKF	0,9995	0,9992	0,9999	14	14	3,4	5,2	5,6	1,3	2,4	1,5
2,4-diKF	0,9998	0,9998	0,9992	4,8	4,8	1,2	1,8	1,8	0,45	1,0	3,4
2,5-diKF*	-	-	0,9999	-	-	0,56	-	-	0,21	-	-
2,6-diKF	0,9995	0,9999	0,9995	28	11	0,56	10	4,2	0,21	5,1	3,5
3,4-diKF	0,9997	0,9998	0,9992	12	12	0,59	4,4	4,4	0,22	1,6	4,1
3,5-diKF*	-	-	0,9995	-	-	0,69	-	-	0,26	-	-
2,3,4-triKF	0,9995	0,9996	0,9997	35	14	2,8	13	5,3	1,1	3,0	1,4
2,4,5-triKF	0,9996	0,9998	0,9996	18	18	18	6,8	6,8	6,8	1,7	1,1
2,4,6-triKF	0,9998	0,9999	0,9997	35	14	3,5	13	5,2	1,3	1,5	6,3
2,3,4,6-tetraKF	0,9993	0,9998	0,9991	42	3,4	3,4	16	1,3	1,3	6,2	2,4
pentaKF	0,9899	0,9926	0,9905	65	33	13	24	12	4,9	2,9	2,5
4-K-3-MF	0,9925	0,9989	0,9959	15	3,8	0,76	5,7	1,4	0,29	2,8	1,2
4-K-3,5-diMF	0,9972	0,9978	1,0000	39	3,9	0,78	15	1,5	0,29	3,5	1,5
4-n-OF	0,9899	0,9803	0,9992	4,4	4,4	0,87	6,5	1,7	0,33	2,8	6,2
4-n-nonF	0,9980	0,9874	0,9999	17	4,3	0,86	13	1,6	0,32	5,7	7,1
4-nonF izomerek	0,9996	0,9994	0,9982	231	46	18	87	17	6,8	1,2	1,6
2-NF	0,9966	0,9985	0,9940	34	34	3,4	13	13	1,3	1,2	36
4-NF	0,9976	0,9925	0,9995	71	14	3,5	26	5,3	1,3	1,6	5,1
TK	0,9956	0,9974	0,9972	14	3,5	3,5	5,2	1,3	1,3	3,7	3,7
BA	0,9963	0,9836	0,9980	35	14	14	13	5,3	5,3	1,9	1,1

**Jelölések:**  $R^2$ : a 8 pontra illesztett kalibráló egyenes regressziós együtthatója (a mérések kiértékeléséhez a külső kalibrációs módszert használtam); ILQ: a GC-MS készülékkel meghatározható legkisebb injektált mennyiség (Jel/zaj érték  $\geq 10$ ); LOQ: 1 L vízminta feldolgozása esetére kalkulált meghatározási határok ( $LOQ, ng/L = ILQ \times 375/1000$ , figyelembe véve, hogy 1  $\mu L$ -t injektáltam a 375  $\mu L$  térfogatú standard oldatból); Jel/zaj értékek aránya: 4 mérés átlagából számolva; \* a koelválódó 2,5-diKF és 3,5-diKF adatai csak MRM-üzemmódban lettek meghatározva

A várakozásoknak megfelelően a legnagyobb szelektivitású MRM-módban kaptam a legkedvezőbb jel/zaj, ILQ és LOQ értékeket. Az ILQ-k alapján számított, 1 L vízminta feldolgozására évenyes LOQ-k az egyes fenolokra FS-üzemmódban 1,8-87 ng/L, SIM-üzemmódban 1,1-27 ng/L, míg MRM-üzemmódban 0,15-14 ng/l között voltak. Az utóbbi értékek egy nagyságrendbe esnek más gázkromatográfiás-tandem tömegspektrometriás meghatározási módszerek [137,141] vonatkozó adataival, és több nagyságrenddel kisebbek a felszíni vizek fenoltartalmára vonatkozó, a 2.2 fejezetben említett európai határértékeknél. A fentiek tükrében, kedvező analitikai teljesítményjellemzői miatt a valódi minták analíziséhez az MRM adatgyűjtési üzemmódot alkalmaztam.

### **5.2.2. A szilárdfázisú extrakció hatékonyságának vizsgálata**

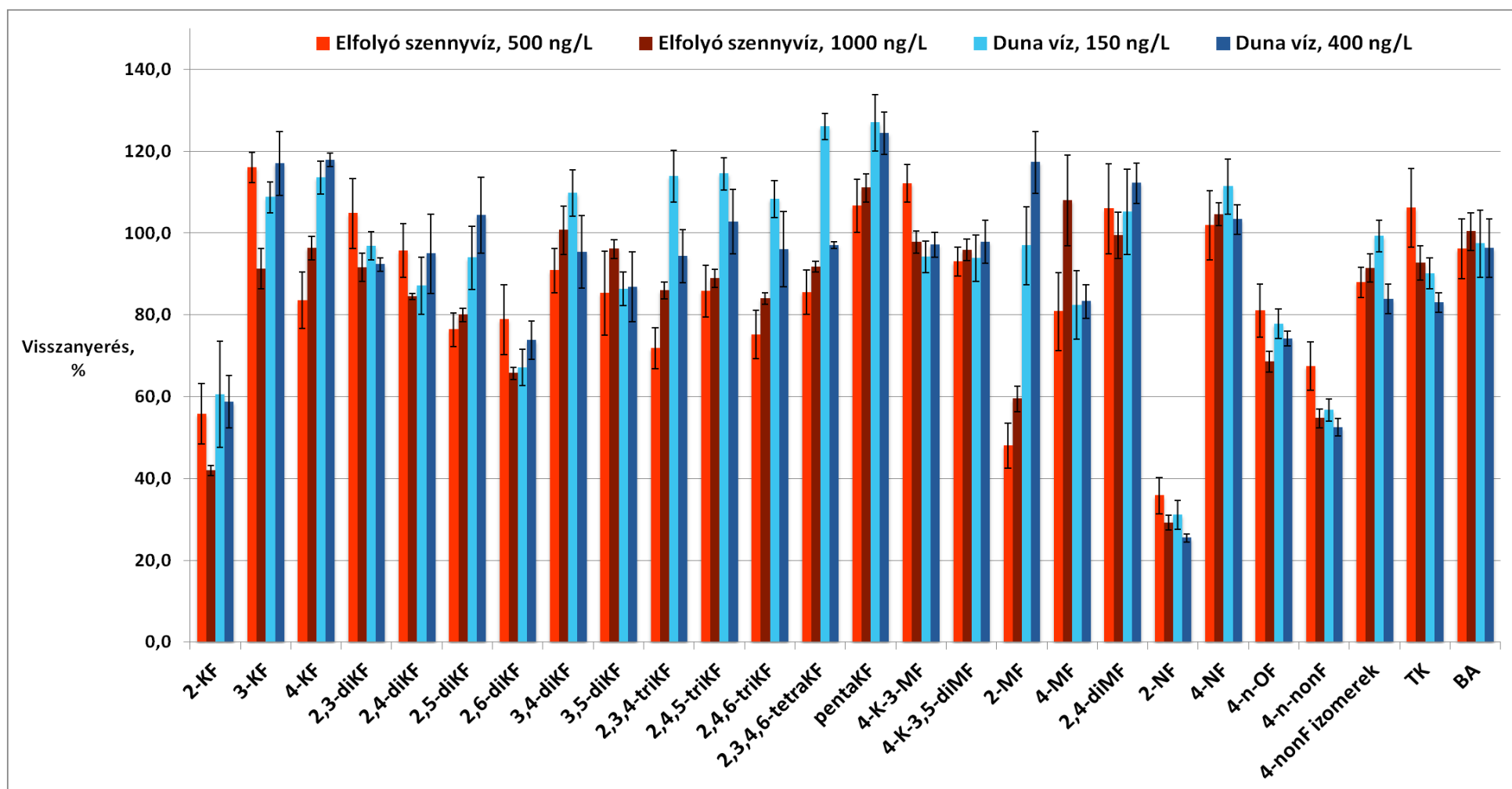
A vízminták oldatfázisának szilárdfázisú extrakciójához HLB-típusú SPE-tölteteket választottam, mivel ez az adszorbens az irodalmi adatok alapján különböző polaritású fenolszármazékok egyidejű extrahálására is megfelelő hatékonysággal alkalmazható [53,88,133,141].

A minta pH-jának hatását az extrakció hatékonyságára tömény sósavval pH 2-re, pH 3-ra, pH 5-re, illetve pH 7-re állított, a vizsgált vegyületekkel 500 ng/L koncentrációra adalékolt, 1 L térfogatú desztillált víz extrahálásával vizsgáltam. A legnagyobb visszanyerési hatékonyság értékeket az irodalmi adatokkal összhangban a pH 2-re és pH 3-ra állított minták esetében kaptam, melyek között nem volt szignifikáns különbség, így a további mérések során a vízmintákat mindig pH 3-ra állítottam.

A szilárdfázisú extrakció valós körülmények közötti hatékonyságát különböző eredetű, fenolszármazékokkal adalékolt vízminták extrakciójával vizsgáltam: a vizsgált vegyületekkel két-két koncentrációszintre adalékolt, 1 L térfogatú Duna-víz és 100 mL térfogatú elfolyó szennyvízminták mérésekor kapott visszanyerési hatékonyságokat a 8. ábrán mutatom be. A méréssorozathoz adalékolatlan vízmintákat is felhasználtam, hogy az eredményeket szükség esetén az adalékolatlan mintákban esetlegesen kimutatható fenolok válaszjeleivel korrigálni tudjam.

Az eredmények alapján a visszanyerési hatékonyság a 2-metil-fenol, a 2-klór-fenol, a 2,6-diklór-fenol, a 2-nitro-fenol és a 4-n-nonil-fenol kivételével minden vegyületre 80-120 % között volt, mind az elfolyó szennyvíz, mind a Duna-víz mérésekor.

**8. ábra** A szilárdfázisú extrakció hatékonyságának vizsgálata fenolszármazékokkal adalékolt Duna-víz és elfolyó szennyvízmintákkal



**Jelölések:** a hibasávok három párhuzamos mérés szórását reprezentálják

A vizsgált vegyületek átlagos visszanyerési hatékonysága az elfolyó szennyvíz és a Duna-víz esetében rendre 85 % és 93 %, a három-három párhuzamos mérés RSD %-értékeinek átlaga pedig 5,3 %, illetve 6,1% volt.

### **5.2.3. Az ultrahanggal segített extrakció hatékonyságának vizsgálata**

A vízminták szuszpendált lebegőanyagának extrakciójára alkalmazott módszerek hatékonyságának ellenőrzésére – az oldatfázis extrakciós módszereivel szemben – az irodalmi adatok szerint nincs általánosan elfogadott eljárás. A lehetséges eljárások közé tartozik a célvegyületeket ismert koncentrációban tartalmazó, ún. bizonylatolt referencia minta (CRM) elemzése, de ezek hozzáférhetősége és választéka korlátozott. Elterjedt módszernek számít az extrakciós hatékonyság ellenőrzésére a mintából kiszűrt szuszpendált lebegőanyag adalékolása a vizsgált vegyületekkel, majd esetlegesen a minta pihentetése (akár több napon keresztül) az SPM és a hozzáadott vegyületek egyensúlyi helyzetének kialakítása végett ("öregítés") [111].

Ez utóbbi módszer hátránya, hogy a szuszpendált lebegőanyag és az ahhoz valamilyen szerves oldószeres oldatból adalékolat vizsgált vegyületek kölcsönhatásai (az esetleges "öregítés" ellenére) különbözhetnek a valódi mintákban tapasztaltaktól, mivel ezekben a kölcsönhatásokat számos – egy laboratóriumban nehezen reprodukálható – jellemző (pl. egyéb szerves és szervetlen szennyezők, mikroorganizmusok jelenléte) is befolyásolhatja [158], ennek megfelelően az ezzel a módszerrel az extrakció hatékonyságára kapott adatok akár jelentősen eltérhetnek a valós értékektől.

A fentiek tükrében az ultrahanggal segített oldószeres extrakció hatékonyságát nem valamilyen addíciós eljárással, hanem Duna-víz mintából kiszűrt szuszpendált lebegőanyag fenoltartalmának több lépcsős extrakciója révén vizsgáltam. A 4.2.3.2. fejezetben leírtaknak megfelelően végzett extrakció három oldószer-frakcióját (40 mL, 20 mL, 20 mL) külön-külön elemeztem, hogy az egyes frakciók fenol-koncentrációja meghatározható legyen. A kapott eredményeket a 11. táblázatban foglaltam össze.

**11. táblázat** A vizsgált vegyületek koncentrációi 3 L Duna-vízből (2013 február) kiszűrt SPM ultrahanggal segített oldószeres extrakciójának egyes oldószer-frakcióiban

Vegyület ↓	Mért koncentrációk, ng/L (RSD%, három párhuzamos mérés) [az adott frakció részesedése a teljes extrahált mennyiségből, %]			
	1. (40 mL)	2. (20 mL)	3. (20 mL)	Összesen (80 mL)
2,4-diklór-fenol	1,76 (7,0) [100]	<LOQ	<LOQ	1,76 [100]
3,4-diklór-fenol	3,27 (4,9) [100]	<LOQ	<LOQ	3,27 [100]
4-klór-3-metil-fenol	2,21 (4,3) [100]	<LOQ	<LOQ	2,21 [100]
4-nitro-fenol	14,7 (0,61) [75]	4,79 (5,7) [25]	<LOQ	19,5 [100]
4-nonil-fenol izomerek	95,1 (5,0) [73]	34,8 (7,4) [27]	<LOQ	130 [100]
biszfénol-A	70,9 (2,1) [78]	15,9 (9,1) [17]	4,74 (9,2) [5]	91,5 [100]

**Jelölések:** []: a kimutatott vegyületek egyes oldószer-frakciókban mért koncentrációja, extrahált összkoncentrációjuk százalékában

A vizsgált Duna-víz mintából kiszűrt szuszpendált lebegőanyagban összesen 6 fenolszármazékot tudtam kimutatni. Az eredmények szerint a mintában található vegyületek mennyiségének nagy hányadát már az 1. oldószer-frakció extrahálta, ugyanis a 2,4-diklór-fenol, 3,4-diklór-fenol és 4-klór-3-metil-fenol teljes hányada, a 4-nitro-fenol (75 %), a 4-nonil-fenol izomerek (73 %) és a biszfénol-A (78 %) mennyiségének nagy része az 1. oldószer-frakcióban volt. A 3. frakcióban a hat vegyület közül csupán a biszfénol-A kis hányada (5 %) volt kimutatható, mely tanúskodik az ultrahanggal segített oldószeres extrakció hatékonyságáról. Az eljárás reprodukálhatósága Balaton-víz (5.3.1. fejezet, 12. táblázat), Duna-víz (5.3.3. fejezet, 17. táblázat), valamint befolyó és elfolyó szennyvízminták (5.3.2. fejezet, 14. táblázat) mérésekor egyaránt megfelelőnek bizonyult (RSD % <12).

### **5.3. Fenolszármazékok analízise különböző eredetű vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában**

#### **5.3.1. A Balaton fenolszennyezettségének feltérképezése**

Az elmúlt néhány évtizedben komoly erőfeszítések történtek a Balaton vízminőségének jellemzésére, elsősorban a tó szerves szennyezőire fókuszálva: különböző kutatócsoportok meghatározták számos nehézfém megoszlását a tó vizének fázisai között [164] és elvégezték az üledék elemspeciációját [165-167]. A Balaton szerves szennyezőiről ezzel szemben kevés adat áll rendelkezésre: ugyan PAH-ok üledékből [168], egyes peszticidek pedig a tó vizének oldatfázisából [169] ki lettek mutatva, de számos toxikus vegyületcsalád, köztük a fenolok elemzése eddig nem történt meg.

Munkám célja a Balaton-víz fenolszennyezettségének feltérképezése és a szennyezettség szezonális változásának nyomon követése volt. Annak érdekében, hogy a vizsgálat térbeli lefedettsége kis mintaszám mellett is a lehető legnagyobb legyen, ún. kompozit mintavételi módszer alkalmazása mellett döntöttünk. A kompozit mintavételezés során a megfelelő gondossággal kiválasztott egyedi minták egyesítésével egy új – az eredeti mintákra nézve reprezentatív – kompozit minta jön létre. A kompozit minta elemzésével anélkül csökkenthetők az analízis költségei, hogy a mintavételi eljárás reprezentativitása sérülne [170]. Ez a módszer különösen előnyös olyan környezetminősítő vizsgálatoknál, melyek nagy térbeli vagy időbeli lefedettséget igényelnek [171,172].

E tanulmány mintavételi pontjai úgy lettek kiválasztva, hogy az egyedi mintákból származtatható kompozit minták a lehető legjobban reprezentálják a Balaton keleti és nyugati medencéjének vízminőségét. Ennek érdekében a tó összes fontos – nagy vízhozamú, vagy egy ismert szennyezőforráshoz közeli – befolyója mellől mintát vettünk, a parti zónában és a nyílt vízen kijelölt mintavételi pontokon, 2014 áprilisában és októberében, a 4.2.2.1. fejezetben leírtaknak megfelelően.

##### **5.3.1.1. A fenolszármazékok koncentrációjának térbeli és időbeli változása**

A 26 vizsgált fenolszármazék közül 8 vegyületet sikerült kimutatnom a Balaton mindkét medencéjében, az oldatfázisban és a szuszpendált lebegőanyagban, az évszaktól függetlenül: négy klór-fenolt (2-KF, 4-KF, 2,4-diKF, 2,4,6-triKF), két nitro-fenolt (2-NF, 4-NF), 4-nonil-fenol izomereket és biszfenol-A-t. Az eredményeket a 12. táblázatban foglalom össze.

**12. táblázat** Fenolszármazékok koncentrációja a Balaton nyugati és keleti medencéjében, 2014 áprilisában és októberében vett vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában

Vegyület ↓	Mért koncentrációk 3L mintatérfogatokból, ng/L [µg/g, SPM-szárazanyagra megadva] (RSD %, három párhuzamos mérés)							
	Nyugati medence				Keleti medence			
	Oldatfázis		Szuszpendált lebegőanyag		Oldatfázis		Szuszpendált lebegőanyag	
	Április	Október	Április	Október	Április	Október	Április	Október
Vízminta SPM-tartalma, mg/L⇒			24,8	8,15			14,1	7,56
2-klór-fenol	160 (2,6)	164 (6,6)	<LOQ	<LOQ	103 (0,68)	155 (3,6)	<LOQ	<LOQ
4-klór-fenol	641 (4,7)	888 (5,6)	16,2 [0,651] (6,1)	<LOQ	407 (1,6)	784 (6,0)	18,0 [1,27] (6,2)	<LOQ
2,4-diklór-fenol	27,8 (4,9)	66,0 (6,6)	<LOQ	<LOQ	20,2 (2,1)	72,0 (4,1)	<LOQ	<LOQ
2,4,6-triklór-fenol	16,6 (5,4)	32,8 (8,1)	<LOQ	<LOQ	10,4 (12)	38,1 (4,7)	<LOQ	<LOQ
2-nitro-fenol	66,5 (6,3)	29,5 (6,8)	<LOQ	<LOQ	57,7 (1,8)	31,0 (5,0)	<LOQ	<LOQ
4-nitro-fenol	94,1 (4,2)	31,5 (5,7)	10,5 [0,423] (4,5)	5,17 [0,634] (5,7)	62,9 (2,8)	32,0 (4,7)	8,37 [0,593] (3,6)	5,39 [0,714] (6,5)
4-nonil-fenol izomerek	<LOQ	<LOQ	37,2 [1,50] (3,1)	17,2 [2,11] (2,2)	<LOQ	<LOQ	41,1 [2,91] (0,78)	19,9 [2,64] (3,7)
biszfénol-A	112 (3,8)	21,7 (3,9)	6,22 [0,250] (2,5)	4,21 [0,516] (8,0)	47,6 (0,55)	20,6 (4,5)	5,39 [0,382] (2,6)	4,44 [0,587] (4,2)

A Balaton vizében kimutatott fenolszármazékok legnagyobb hányadát (a mért összkoncentráció átlagosan 82 %-át) a klór-fenolok alkották. A monoklór-fenolok koncentrációi (összesen 528-1052 ng/L) jelentősen nagyobbak voltak más felszíni édesvizekben, például a kínai Taj-tóban (átlagosan 6 ng/L, [89]) és a Gyöngy-folyóban (átlagosan 252 ng/L, [90]), valamint a Dunában (186 ng/L, saját mérés, 5.3.3. fejezet) mért koncentrációknál. A 2,4-diKF (20-72 ng/L) és a 2,4,6-triKF (10-38 ng/L) koncentrációi összevethetőek voltak a 13. táblázatban bemutatott irodalmi értékekkel. Mindkét vizsgált évszakban a nyugati medence volt klór-fenolokkal szennyezettebb (nyugati: 862-1150 ng/L, 559-1050 ng/L, klór-fenolok összesen), bár a különbség összességében nem volt nagy. Ennek a megfigyelésnek egy lehetséges magyarázata, hogy a nyugati medence NN3 és NP3 mintavételi pontjai (2. ábra, 4.2.2.1. fejezet) a Zala befolyója közelében voltak. A klórfenol-koncentrációk nagyobbak voltak ősszel, mint tavasszal (ősz: 1050-1150 ng/L, tavasz: 559-862 ng/L, klór-fenolok összesen). Ez a szezonális változás feltehetőleg két okra vezethető vissza. A jelenség egy lehetséges oka a tavasz végi-nyár eleji időszakban intenzívebbé váló mezőgazdasági tevékenység a tó vízgyűjtő területén (mivel a mono- és diklór-fenolok fontos bomlástermékei egyes elterjedt növényvédő szereknek [3]). Egy másik elképzelhető magyarázat a Balaton környéki települések által kibocsátott tisztított szennyvíz mennyiségének növekedése az üdülési szezonban (mivel a szennyvíz és ivóvíz klórozása során többek között klór-fenolok is képződnek [101]).

A tó vizében kimutatott nitro-fenolok koncentrációja a két medencében közel azonos volt (nyugati: 66-171 ng/L, keleti: 68-129 ng/L, 2-NF és 4-NF összesen). A kapott értékek az elmúlt években a Dunában mért koncentrációknál (1-61 ng/L, [88] és saját mérés, 5.3.3. fejezet) valamivel nagyobbak voltak, de jóval elmaradtak a szennyezett kínai Taj-tó értékeitől (átlagosan 464 ng/L, [89]). Az őszi koncentrációk tavasziakhoz viszonyított csökkenésének (tavasz: 129-171 ng/L, ősz: 66-68 ng/L) egy lehetséges magyarázata a biodegradációs folyamatok intenzitásának növekedése a nyár folyamán.

Elképzelhető, hogy a tó nitro-fenol szennyezésének egyik forrása az esővíz: különböző nitro-fenolokat (például 4-nitro-fenolt és 2,4-dinitro-fenolt) mutattak ki esővízmintákban Dániában (92 ng/L-12 µg/L között, [173]), Franciaországban (<140 ng/L, [59]) és Németországban (0,2-1,0 µg/L medián értékek, [60]).



**13. táblázat** A Balaton fenolszennyezettségének összehasonlítása más felszíni édesvizekével

Mintavételi hely	Fenolszármazékok koncentrációja (oldatfázis + SPM), ng/L								Forrás
	2-KF	4-KF	2,4-diKF	2,4,6-triKF	2-NF	4-NF	4-nonF izomerek	BA	
Balaton	103-164	407-888	20-72	10-38	30-67	37-105	17-41	25-118	Saját mérés
Duna, Magyarország	31	155	8,5	<LOQ	<LOQ	30	56	138	Saját mérés <sup>1</sup>
	-	-	-	-	-	<LOD-61	<LOD-240	<LOD-68	[88] <sup>*</sup>
Ter-folyó, Spanyolország	-	-	-	-	-	-	80-1320	-	[45]
Elba, Németország	-	-	-	-	-	-	7-52	17-776	[18] <sup>*</sup>
Különböző tavak, Finnország	-	-	<LOD	30-110	-	-	-	-	[66] <sup>*</sup>
Különböző folyók, Kína	-	-	Med.: 5	Med.: 2	-	-	-	-	[85] <sup>*</sup>
Gyöngy-folyó, Kína	Átl.: 82	Átl.: 170	Átl.: 66	Átl.: 59	-	-	-	-	[90] <sup>*</sup>
Taj-tó, Kína	Átl.: 6	<LOD	Átl.: 20	Átl.: 36	Átl.: 464	<LOD	-	<LOD	[89] <sup>*</sup>
Daliao-folyó, Kína	-	-	3-63	-	-	-	84-777	29-124	[62] <sup>*</sup>
Shihwa-tó, Dél-Korea	-	-	-	-	-	-	34-2400	-	[80]
Különböző folyók, Kína	-	-	-	-	-	-	-	23-3500	[38]

**Jelölések:** <sup>1</sup> 5.3.3. fejezet; <sup>\*</sup> csak az oldatfázis vizsgálva; -: nincs adat; med.: medián koncentráció; átl.: átlag koncentráció

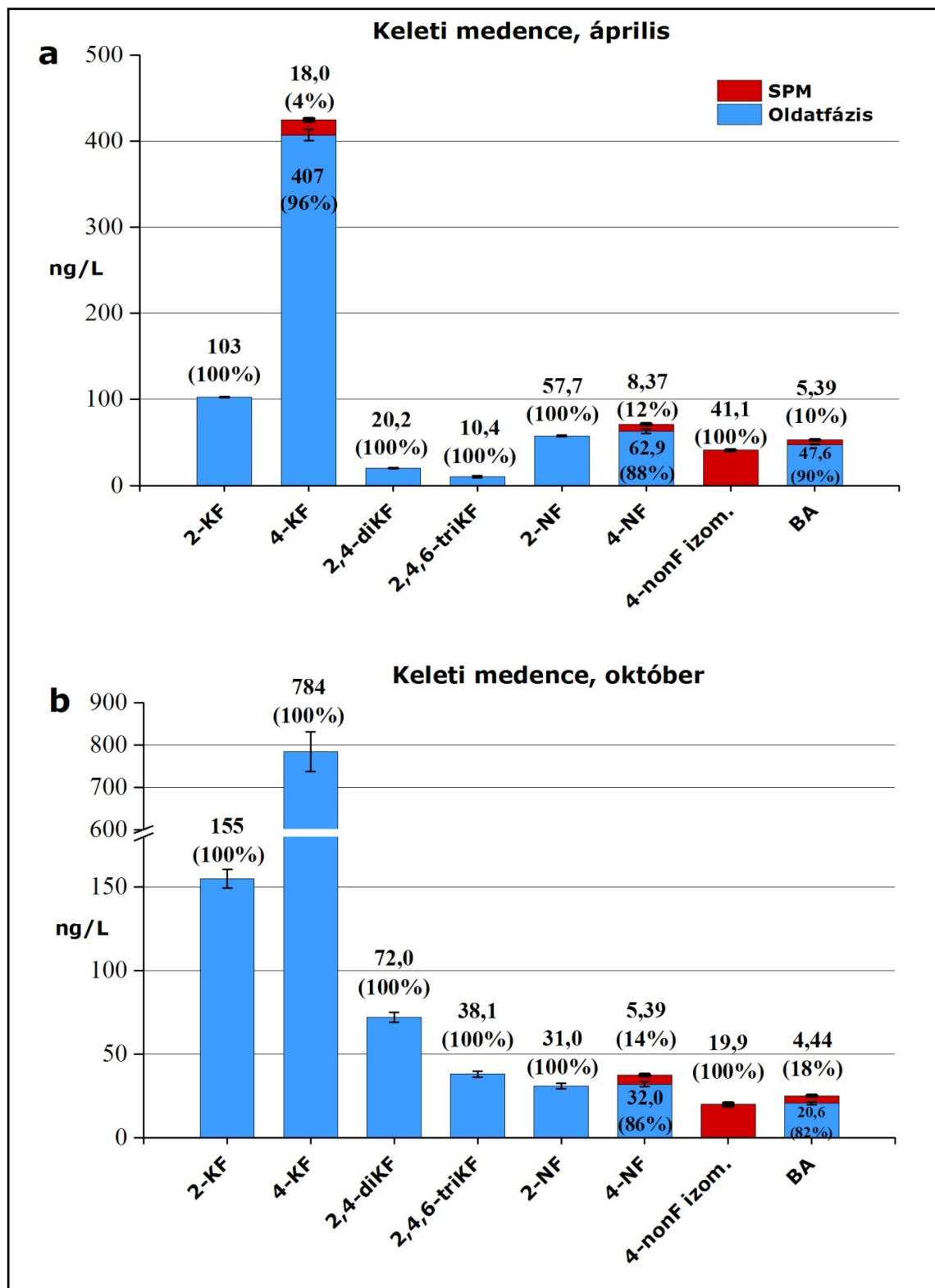
A 4-nonil-fenol izomereket kizárólag a szuszpendált lebegőanyagban lehetett kimutatni, a felszíni vizekre vonatkozó – az oldatfázisra és SPM-re együttesen érvényes – határértéknél (éves átlagban 300 ng/L) kisebb koncentrációban. A mért koncentrációk ng/L-ben kifejezve (17-41 ng/L) a legtöbb irodalmi adatnál (7-2400 ng/L) kisebbek, míg az SPM-szárazanyagra  $\mu\text{g/g}$ -ban megadott értékek (1,50-2,91  $\mu\text{g/g}$ ) az irodalomban találhatók (2,0-3,5  $\mu\text{g/g}$ , [42,84]) összemérhetőek voltak. A nyugati és keleti medence között e tekintetben nem volt szignifikáns eltérés. Az őszelel mért koncentrációk mindkét medencében kisebbek voltak a tavasszal mért értékekhez képest (tavasz: 37-41 ng/L, ősz: 17-20 ng/L), a nitro-fenoloknál megfigyeltékhez hasonlóan. Más kutatócsoportok is hasonló szezonális változást figyeltek meg a 4-nonil-fenol izomerek koncentrációjában [42,80], melyet a nonil-fenol-etoxilátok (a 4-nonil-fenol izomerek prekursorai) meleg évszakhoz viszonyított lassabb őszi degradációjának tulajdonítottak.

A Balatonban mért biszfenol-A koncentrációk (25-118 ng/L, oldatfázis és SPM összesen) – leszámítva a szennyezettebb Elba-folyót [18] és egyes kínai folyókat [38] – hasonlóak voltak a világ más felszíni vizeiben mért, a 13. táblázatban megadott értékekhez. A tó nyugati medencéje szennyezettebbnek bizonyult a keletinél. Ennek egy lehetséges oka, hogy a nyugati medence NP1 és NN1 mintavételi pontjai (2. ábra, 4.2.2.1. fejezet) a Burnót-patak befolyója közelében voltak, mely nagy mennyiségű tisztított szennyvizet fogad egy helyi ásványvíz-palackozó üzemből. A nitro-fenolokhoz és a 4-nonil-fenol izomerekhez hasonló módon az októberben mért biszfenol-A koncentrációk (25-26 ng/L) kisebbek voltak az áprilisban mért adatokhoz (53-118 ng/L) képest.

#### **5.3.1.2. A fenolszármazékok megoszlása az oldatfázis és az SPM között**

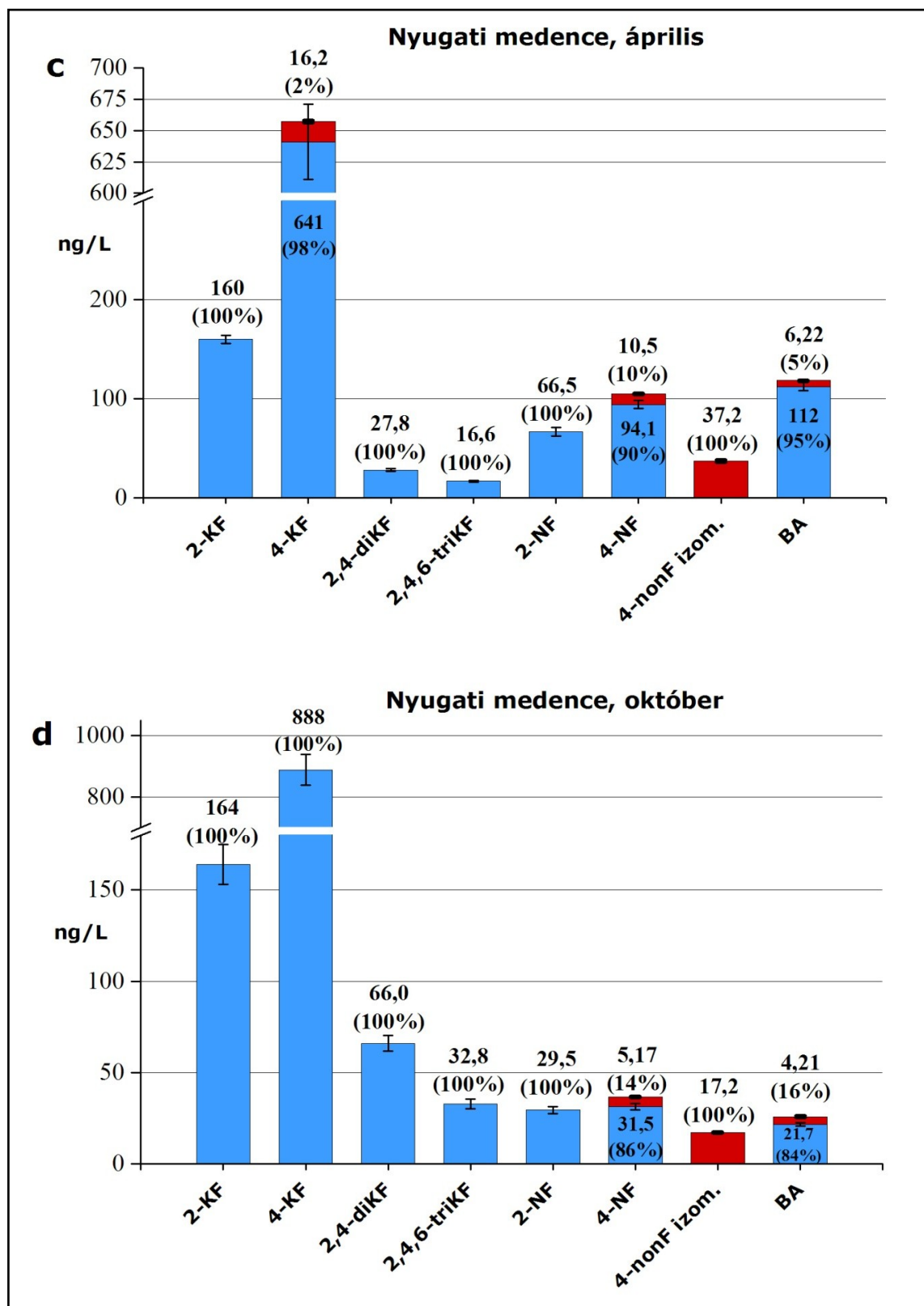
A Balatonban kimutatott fenolszármazékok összkoncentrációjának átlagosan valamivel kevesebb, mint 5 %-át a vízminták szuszpendált lebegőanyagához kötődött vegyületek adták. A 2-KF, 4-KF, 2,4-diKF, 2,4,6-triKF, 2-NF, 4-NF és a BA nagyrészt, vagy kizárólag az oldatfázisban volt kimutatható, míg a 4-nonil-fenol izomerek teljes egészében az SPM-hez adszorbeálódtak (9. ábra a-d). Ezek az eredmények nagyjából megfeleltek az előzetes várakozásoknak, tekintve, hogy a 4-nonil-fenol izomerek jelentősen nagyobb hidrofobicitással jellemezhetők, mint a mono-, di- és triklór-fenolok, a nitro-fenolok, valamint a biszfenol-A. Az eredmények alapján egy adott vegyület fázisok közötti megoszlása nem függött szignifikánsan sem az évszaktól, sem a vizsgált medencétől.

**9. ábra a-b** Fenolszármazékok megoszlása a Balaton vizének oldatfázisa és szuszpendált lebegőanyaga között, a keleti medencében (2014 április: a, október: b)



**Jelölések:** a koncentrációk ng/L-ben vannak kifejezve; a hibasávok három párhuzamos mérés szórását reprezentálják; a vizsgált vegyületek fázisok közötti megoszlása a zárójelekben van megadva

**9. ábra c-d** Fenolszármazékok megoszlása a Balaton vizének oldatfázisa és szuszpendált lebegőanyaga között, a nyugati medencében (2014 április: c, október: d)



**Jelölések:** mint az előző oldalon

### 5.3.2. A Dél-pesti Szennyvíztisztító szennyvízmintáinak elemzése

A Dél-pesti Szennyvíztisztító befolyó és elfolyó szennyvizének oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában kimutatott fenolszármazékok koncentrációit a 14. táblázatban foglaltam össze. Az analitikai módszer reprodukálhatóságát ugyanazon mintából vett 3 különböző mintatérfogat (befolyó: 25 mL, 50 mL, 100 mL; elfolyó: 100 mL, 200 mL, 500 mL) párhuzamos elemzésével határoztam meg: a kapott koncentrációk relatív szórása RSD %-ban kifejezve a befolyó mintára 0,06-13 %, az elfolyóra 0,94-12 % között volt.

A befolyó, valamint az elfolyó szennyvíz oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában összesen 10 fenolszármazékot mutattam ki: 4-metil-fenolt, klór-fenolokat (2-KF, 4-KF, 2,4-diKF, 2,4,6-triKF), nitro-fenolokat (2-NF, 4-NF), 4-nonil-fenol izomereket, triklozánt és biszfenol-A-t. A vegyületek befolyó és elfolyó szennyvízben mért koncentrációinak összehasonlítását az irodalmi adatokkal a 15., illetve a 16. táblázat tartalmazza.

A befolyó szennyvízben kimutatott fenolszármazékok közül – összhangban más európai városok szennyvíztisztítóinak befolyó szennyvizeivel kapcsolatos irodalmi adatokkal – a 4-nonil-fenol izomerek (2,3 µg/L), a triklozán (0,62 µg/L) és a biszfenol-A (15 µg/L) koncentrációja (oldatfázis+SPM) volt a legnagyobb. Ez a három vegyület együtt a vizsgált fenolok összkoncentrációjának (19,5 µg/L) közel 92 %-át adta. A befolyó szennyvízben azonosított többi fenolszármazék (klór-fenolok, nitro-fenolok, 4-MF) koncentrációja – a 4-KF (0,54 µg/L) és 4-NF (0,42 µg/L) kivételével – nem érte el a 200 ng/L-t. Ezeket a vegyületeket az irodalmi adatok szerint eddig csak Európán kívüli városok tisztítatlan szennyvizeiben detektálták.

Az elfolyó szennyvízben – a 4-MF-t leszámítva – a befolyóban kimutatott minden vegyület megtalálható volt, de az előzetes várakozásoknak megfelelően jóval kisebb koncentrációban (összkoncentráció: 578 ng/L). A mért értékek az irodalomban találhatóaknál jellemzően kisebbek voltak. Az egyes vegyületekre számított eltávolítási határfok-értékek (a számítás menete a 14. táblázat jelöléseinél található) 48% (4-NF) és több mint 99 % (4-MF, BA) között voltak.

**14. táblázat** A Dél-pesti Szennyvíztisztító befolyó és elfolyó szennyvizéből 2014 januárban vett, 24 órás átlagminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában kimutatott fenolszármazékok koncentrációja

Vegyület ↓	Mért koncentrációk, ng/L [µg/g, SPM-száranyagra megadva] (RSD %, három párhuzamos mérés)										Eltávolítási hatások, %
	Befolyó szennyvíz					Elfolyó szennyvíz					
	Oldatfázis				SPM	Oldatfázis				SPM	
Víz minta SPM-tartalma, mg/L ⇒					913					3,14	
Mintatér fogat ⇒	25 mL	50 mL	100 mL	Átlag	100 mL	100 mL	200 mL	500 mL	Átlag	500 mL	
4-metil-fenol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	60,5 [0,0662] (7,3)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	99<
2-klór-fenol	91,1 (3,3)	88,1 (9,1)	85,0 (0,06)	88,1 (6,6)	<LOQ	10,8 (6,4)	9,16 (4,2)	10,8 (1,0)	10,2 (9,3)	<LOQ	88
4-klór-fenol	596 (2,7)	526 (0,48)	459 (3,0)	527 (12)	14,8 [0,0162] (4,0)	73,6 (2,8)	69,6 (5,3)	59,1 (3,1)	67,4 (6,8)	<LOQ	88
2,4-diklór-fenol	75,9 (8,4)	75,3 (5,6)	66,5 (0,74)	72,6 (8,9)	38,7 [0,0424] (8,8)	8,82 (9,5)	7,60 (3,9)	7,65 (6,8)	8,02 (9,9)	3,11 [0,991] (5,1)	90
2,4,6-triklór-fenol	206 (5,1)	170 (3,4)	156 (2,1)	177 (10)	<LOQ	67,6 (5,3)	61,4 (3,9)	51,3 (2,7)	60,1 (12)	<LOQ	66
2-nitro-fenol	147 (11)	149 (13)	138 (6,9)	145 (9,6)	21,1 [0,0231] (2,3)	<LOQ	28,9 (5,4)	29,9 (1,7)	29,4 (4,1)	<LOQ	82
4-nitro-fenol	255 (0,97)	251 (1,9)	217 (3,9)	241 (7,0)	177 [0,194] (4,9)	202 (5,0)	173 (5,2)	142 (0,94)	172 (10)	44,8 [14,3] (1,5)	48
4-nonil-fenol izomerek	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	2334 [2,56] (1,9)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	83,0 [26,4] (6,5)	96
triklozán	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	622 [0,681] (2,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	33,9 [10,8] (3,5)	95
biszfenol-A	2260 (1,5)	1671 (8,3)	1684 (5,7)	1872 (14)	13067 [14,3] (4,1)	67,4 (12)	73,8 (6,7)	56,8 (5,0)	66,0 (13)	<LOQ	99<

**Jelölések:** százalékban kifejezett eltávolítási hatások =  $(1 - ((\text{vegyület összkonzentrációja az elfolyó szennyvízminta két fázisában, ng/L}) / (\text{vegyület összkonzentrációja a befolyó szennyvízminta két fázisában, ng/L}))) \times 100$

**15. táblázat** A Dél-pesti Szennyvíztisztító befolyó szennyvizében mért fenolszármazékok koncentrációinak összehasonlítása más tisztítatlan szennyvizekben mért értékekkel

Mintavételi hely	Fenolszármazékok koncentrációja (oldatfázis + SPM), µg/L										Forrás
	4-MF	2-KF	4-KF	2,4-diKF	2,4,6-triKF	2-NF	4-NF	4-nonF iz.	TK	BA	
Budapest	0,061	0,088	0,542	0,111	0,177	0,166	0,418	2,3	0,622	15	Saját mérés
Hollandia	-	-	-	-	-	-	-	0,44-39	-	0,019-5,6	[44] <sup>*</sup>
Spanyolország	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-12	-	-	[45]
	-	-	-	-	-	-	-	0,056-0,760	<LOD-0,072	0,16-13	[50] <sup>*</sup>
	-	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-0,017	<LOD-0,10	[54] <sup>*</sup>
Németország	-	-	-	-	-	-	-	2,0-2,7	-	2,5-4,8	[46] <sup>*</sup>
Görögország	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17-24	<LOD-2,1	[47]
Kína	3,9-18	11-101	0,7-13	31	0,39-0,57	-	-	-	-	-	[49] <sup>*</sup>
Dél-Afrika	-	<LOD-1205	-	<LOD-233	<LOD-137	<LOD-413	<LOD-19	-	-	-	[51] <sup>*</sup>
Tajvan	-	-	-	-	-	-	-	0,12-0,36	-	<LOQ-0,060	[52] <sup>*</sup>

**Jelölések:** <sup>\*</sup> csak az oldatfázis vizsgálva

**16. táblázat** A Dél-pesti Szennyvíztisztító elfolyó szennyvizében mért fenolszármazékok koncentrációinak összehasonlítása más tisztított szennyvizekben mért értékekkel

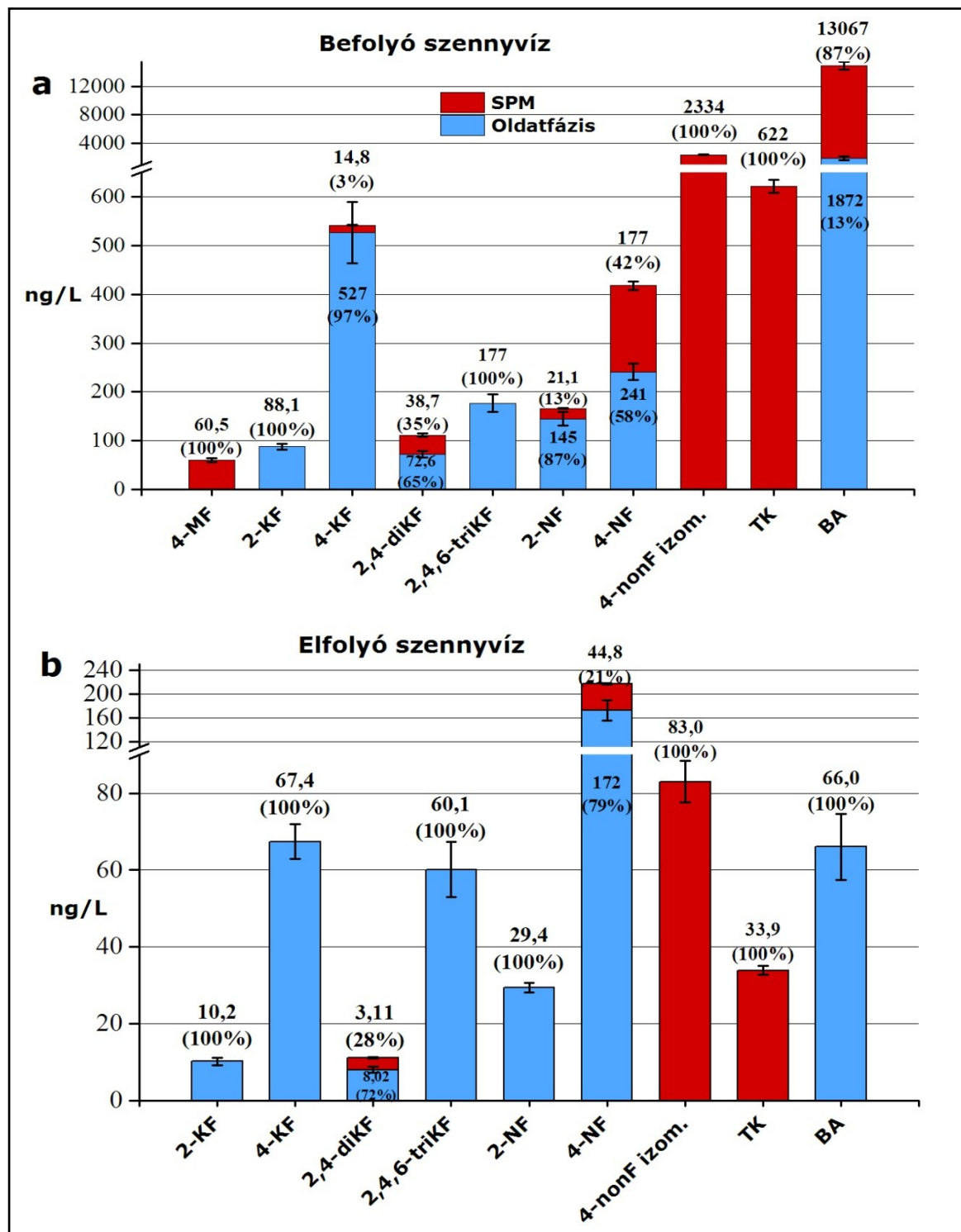
Mintavételi hely	Fenolszármazékok koncentrációja (oldatfázis + SPM), ng/L									Forrás
	2-KF	4-KF	2,4-diKF	2,4,6-triKF	2-NF	4-NF	4-nonF iz.	TK	BA	
Budapest	10	67	11	60	29	217	83	34	66	Saját mérés
Európai országok	-	-	-	-	-	-	50-1140	-	-	[43]
Hollandia	-	-	-	-	-	-	550-1500	-	43-4100	[44] <sup>*</sup>
Spanyolország	-	-	-	-	-	-	<LOD-2600	-	-	[45]
	-	-	-	-	-	-	<LOD-85	<LOD-16	50-610	[50] <sup>*</sup>
	<LOQ-200	<LOQ-80	<LOQ-40	<LOQ-100	-	-	-	-	-	[53] <sup>*</sup>
	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-71	-	[54] <sup>*</sup>
Németország	-	-	-	-	-	-	700-1900	-	460-580	[46] <sup>*</sup>
Görögország	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-6900	<LOD-1100	[47]
Kína	120-140	-	-	70-250	-	-	-	-	-	[49] <sup>*</sup>
Dél-Afrika	<LOD-311 µg/L	-	<LOD-163 µg/L	-	<LOD-217 µg/L	-	-	-	-	[51] <sup>*</sup>
Tajvan	-	-	-	-	-	-	68-230	-	<LOQ-38	[52] <sup>*</sup>

**Jelölések:** <sup>\*</sup> csak az oldatfázis vizsgálva



A vizsgált vegyületek oldatfázis és szuszpendált lebegőanyag közötti megoszlását a 10. ábra szemlélteti.

**10. ábra a-b** Fenolszármazékok megoszlása a Dél-pesti Szennyvíztisztító befolyó (a) és elfolyó (b) szennyvizének (2014 január) oldatfázisa és szuszpendált lebegőanyaga között



**Jelölések:** a koncentrációk ng/L-ben vannak kifejezve; a hibásávok három párhuzamos mérés szórását reprezentálják; a vizsgált vegyületek fázisok közötti megoszlása a zárójelekben van megadva

A befolyó szennyvízben kimutatott fenolszármazékok összkoncentrációjának jelentős hányadát (közel 84 %-át) a szuszpendált lebegőanyagához kötődött vegyületek adták. A biszfenol-A nagyrészt (87 %), a 4-metil-fenol, a 4-nonil-fenol izomerek és a triklozán kizárólag az SPM-ben, míg a klór-fenolok és nitro-fenolok részben (58-97 %), vagy teljes egészében az oldatfázisban voltak kimutathatóak.

Az elfolyó szennyvíz szuszpendált lebegőanyagához kötődött fenolszármazékok részesedése a vizsgált fenolok összkoncentrációjából jóval kisebb volt (29 %), mint a befolyó szennyvíz esetében. Elképzelt, hogy ez a változás a szennyvíztisztítás ülepítő és derítő lépéseinek az eredménye: az elfolyó szennyvíz SPM-tartalma a töredéke volt a befolyóénak (befolyó: 913 mg/L, elfolyó: 14 mg/L), és ezzel összhangban az SPM-ben leginkább dúsuló fenolszármazékokra kaptam a legnagyobb eltávolítási hatásfokokat (14. táblázat). A legtöbb vegyület esetében az oldatfázis és az SPM közötti megoszlási arányok is változtak a befolyó szennyvíznél tapasztaltnál: a nagy hidrofobicitású 4-nonil-fenol izomerek és a triklozán kivételével minden vegyületnek nagyobb hányada volt az oldatfázisban az elfolyó, mint a befolyó szennyvíz esetén.

Annak érdekében, hogy teljesebb képet kaphassunk ezeknek a vegyületeknek a szennyvíztisztítás alatti sorsáról, további vizsgálatok lennének szükségesek, de ezek túlmutatnak munkám célkitűzésein.

### **5.3.3. Duna-víz elemzése**

A Duna-víz oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában mért fenolszármazék-koncentrációkat a 17. táblázatban foglalom össze. Az ugyanazon mintából vett 3 különböző mintatérfogot (1 L, 2 L, 3 L) párhuzamos elemzésével meghatározott koncentrációk – a módszer reprodukálhatóságát jellemző – RSD %-értékei az egyes vegyületekre 0,62-9,5 % között voltak.

A Duna-víz oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában összesen 11 fenolszármazékot lehetett kimutatni: klór-fenolokat (2-KF, 4-KF, 2,4-diKF, 2,3,4,6-tetraKF, pentaKF), 4-nitro-fenolt, 4-n-oktil-fenolt, 4-n-nonil-fenolt, 4-nonil-fenol izomereket, triklozánt és biszfenol-A-t. A detektált vegyületek összkoncentrációja (545 ng/L, oldatfázis+SPM) közel azonos volt a Dél-pesti Szennyvíztisztító elfolyó szennyvízmintájára vonatkozó értékkel (578 ng/L).

**17. táblázat** Duna-víz (2013 augusztus) oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában kimutatott fenolszármazékok koncentrációja

Vegyület ↓	Mért koncentrációk, ng/L [µg/g, SPM-szárazanyagra megadva] (RSD%, három párhuzamos mérés)				
	Oldatfázis				SPM
Vízminta SPM-tartalma, mg/L ⇒					22,7
Mintatérfogat ⇒	1 L	2 L	3 L	Átlag	3 L
2-klór-fenol	26,3 (1,3)	32,2 (4,2)	33,8 (3,2)	30,8 (11)	<LOQ
4-klór-fenol	151 (2,7)	154 (0,62)	160 (3,1)	155 (3,2)	<LOQ
2,4-diklór-fenol	6,75 (5,0)	6,46 (6,9)	6,32 (3,8)	6,51 (5,6)	1,98 [0,0872] (4,0)
2,3,4,6-tetraklór-fenol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	1,64 [0,0722] (4,9)
pentaklór-fenol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	29,2 [1,29] (4,1)
4-nitro-fenol	28,6 (5,0)	30,2 (1,9)	31,1 (5,2)	30,0 (5,3)	<LOQ
4-n-oktil-fenol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	54,3 [2,39] (1,4)
4-nonil-fenol izomerek	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	56,3 [2,48] (4,9)
4-n-nonil-fenol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	27,3 [1,20] (2,5)
triklozán	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	14,5 [0,639] (4,6)
biszfénol-A	<LOQ	14,7 (9,5)	14,4 (5,6)	14,6 (7,4)	123 [5,42] (12)

Az irodalmi adatok alapján (18. táblázat, valamint 2.2.2. fejezet, 3. táblázat) a Duna-vízben általam is kimutatott biszfénol-A, a triklózán és a 4-nonil-fenol izomerek számítanak a folyók legelterjedtebb antropogén eredetű fenol szennyezőinek. Két tanulmány szerint a 4-nonil-fenol izomerek Európa felszíni vizeiben mért koncentrációi a prekursoraik (a nonil-fenol-etoxilát detergenssek) alkalmazásának 2003-as korlátozása [36] óta csökkenő tendenciát mutatnak [174,175], melybe a Dunában mért érték (56 ng/L) is beleillik. A biszfénol-A (138 ng/L) és a triklózán (15 ng/L) koncentrációja az irodalomban megadott tartomány alsó részébe esett. A Duna vizében a fent említetteken kívül azonosított 8 vegyületet csak kevés folyóban mutatták ki eddig.

Az általam mért koncentrációk egyik vegyület esetében sem érték el az európai felszíni vizekre vonatkozó határértékeket [16].

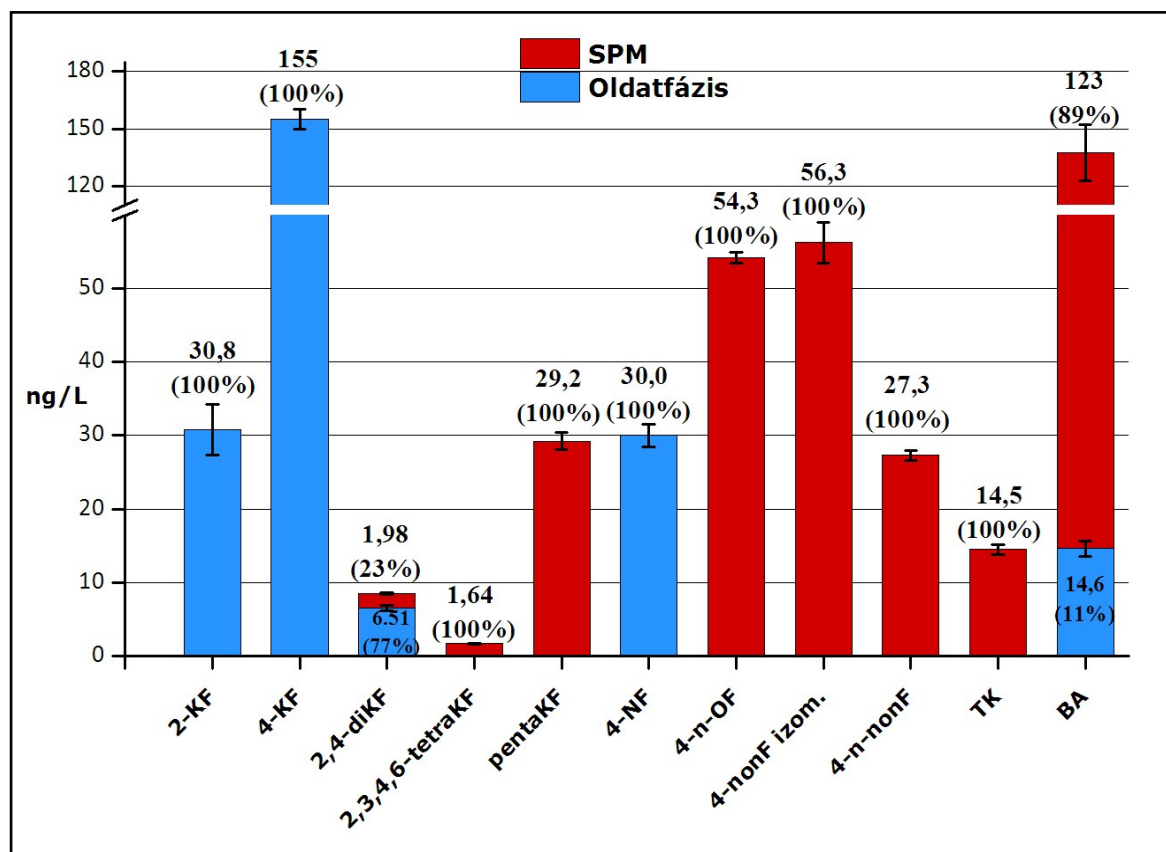
**18. táblázat** A Dunában mért fenolszármazékok koncentrációinak összehasonlítása más folyókban mért értékekkel

Mintavételi hely	Fenolszármazékok koncentrációja (oldatfázis + SPM), ng/L											Forrás
	2-KF	4-KF	2,4-diKF	2,3,4,6-tetraKF	pentaKF	4-NF	4-n-OF	4-nonF iz.	4-n-nonF	TK	BA	
Duna, Budapest	31	155	8,5	1,6	29	30	54	56	27	15	138	Saját mérés
Duna, Magyarország	-	-	<LOQ	<LOQ	70	-	-	-	-	-	-	[94] <sup>*</sup>
Duna, több ország területén	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-0,2 µg/g <sup>1</sup>	-	-	-	[79]
	-	-	-	-	-	-	-	20-140 / 0,01-0,28 µg/g <sup>2</sup>	-	-	-	[86]
	-	-	-	-	-	-	-	<LOQ-2,83 µg/g <sup>1</sup>	-	-	-	[87]
	-	-	-	-	-	<LOD-61	-	<LOD-240	-	-	<LOD-68	[88] <sup>*</sup>
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<LOQ-1940	[96]
Több folyó, Németország	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-485	-	-	<LOQ-272	[78] <sup>*</sup>
Ter-folyó, Spanyolország	-	-	-	-	-	-	-	80-1320	-	-	-	[45]
Ebro-folyó, Spanyolország	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-21	-	<LOD-2	<LOD-61	[50] <sup>*</sup>
Turia-folyó, Spanyolország	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<LOD-16	<LOD-325	[54] <sup>*</sup>
Több folyó, Spanyolország	-	-	-	-	-	-	-	96-1480	-	<LOD-223	<LOD-126	[95] <sup>*</sup>
Loudias-folyó, Görögország	-	-	-	-	-	-	0,049 µg/g	277 / 1,94 µg/g <sup>2</sup>	-	-	138 / 0,056 µg/g <sup>2</sup>	[84]
Több folyó, Hong-Kong	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,4-117	-	[83] <sup>*</sup>
Több folyó, Kína	-	-	<LOD-20 µg/L	-	<LOD-0,594	-	-	-	-	-	-	[85] <sup>*</sup>
Gyöngy-folyó, Kína	82	170	66	53	137	-	-	-	-	-	-	[90] <sup>*</sup>
Tajvan	-	-	-	-	-	-	-	20-3940	-	-	0,01-45 µg/L	[92] <sup>*</sup>

**Jelölések:** <sup>1</sup> csak az SPM vizsgálva; <sup>2</sup> oldatfázis, ng/L / SPM, µg/g; <sup>\*</sup> csak az oldatfázis vizsgálva

A vizsgált vegyületek oldatfázis és szuszpendált lebegőanyag közötti megoszlását a 11. ábra szemlélteti.

**11. ábra** Fenolszármazékok megoszlása a Duna-víz (2013 augusztus) oldatfázisa és szuszpendált lebegőanyaga között



**Jelölések:** a koncentrációk ng/L-ben vannak kifejezve; a hibasávok három párhuzamos mérés szórását reprezentálják; a vizsgált vegyületek fázisok közötti megoszlása a zárójelekben van megadva

A Dunában kimutatott fenolszármazékok összkoncentrációjának közel 57 %-át a szuszpendált lebegőanyaghoz kötött vegyületek adták. Ez az érték jóval nagyobb a Balaton-vízre (5 %) és az elfolyó szennyvízre (29 %) vonatkozó adatnál, de lényegesen kisebb a befolyó szennyvízre számolt értéknél (87 %).

Az egyes vegyületek oldatfázis és SPM közötti megoszlása a többi vizsgált vízmintánál tapasztaltakhoz hasonló volt: a nagy hidrofobicitással jellemezhető vegyületek az SPM-ben dúsultak, míg a kevésbé hidrofób vegyületek részben, vagy teljes egészében az oldatfázisban voltak kimutathatóak.

### 5.3.4. Ivóvíz elemzése

A kifejlesztett módszert vezetékes ivóvíz fenoltartalmának meghatározására is alkalmaztam, a kapott eredményeket a 19. táblázatban foglaltam össze.

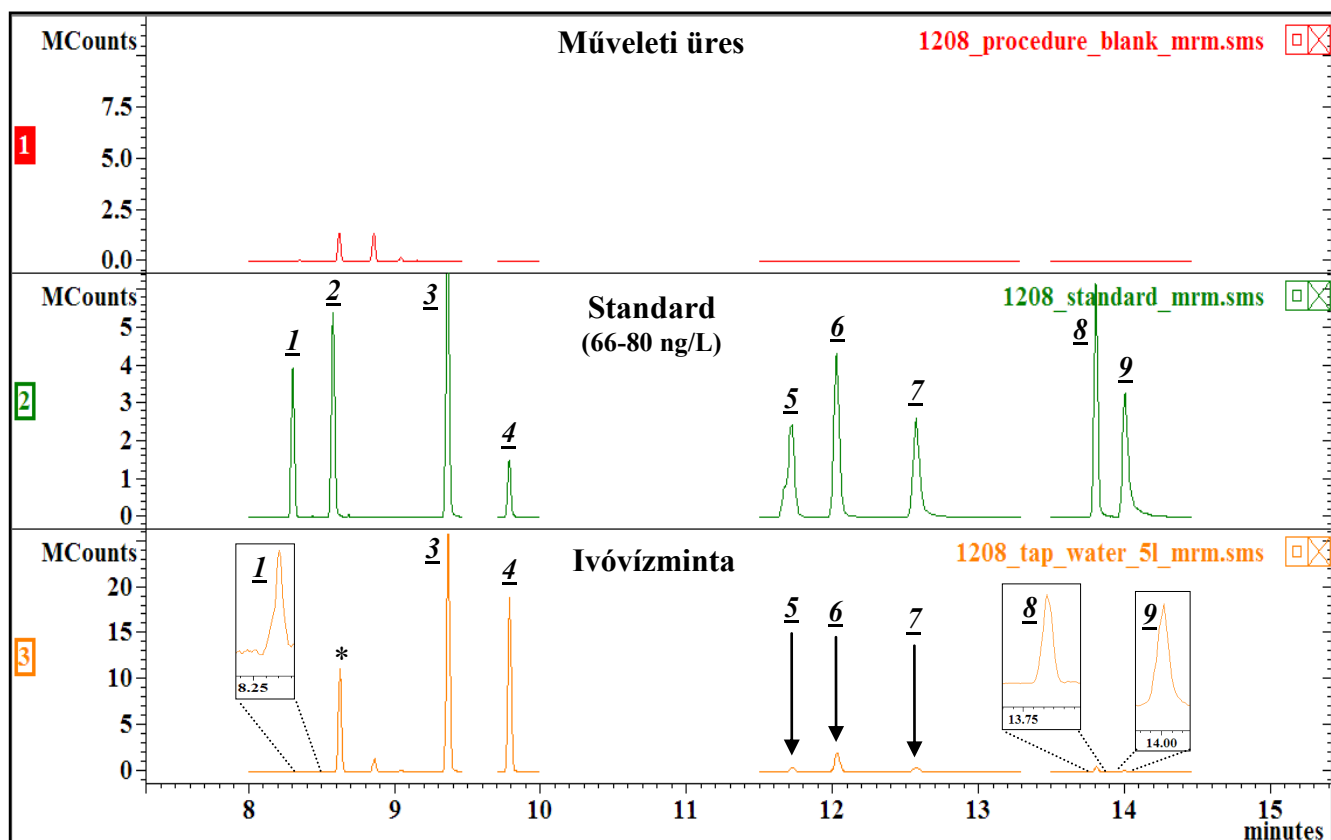
**19. táblázat** Vezetékes ivóvízben (2013 október, november) kimutatott fenolszármazékok koncentrációja

Vegyület ↓	Mért koncentrációk az oldatfázisban, ng/L (RSD%, három párhuzamos mérés)					
	2013 október			2013 november		
Mintatérfogat ⇒	5 L	10 L	Átlag	5 L	10 L	Átlag
2-metil-fenol	<LOQ	<LOQ	-	1,87 (12)	1,88 (9,1)	1,88 (8,6)
2,4-dimetil-fenol	151 (2,7)	154 (0,62)	160 (3,1)	<LOQ	<LOQ	-
2-klór-fenol	155 (5,6)	115 (0,11)	135 (18)	415 (1,4)	286 (0,88)	351 (21)
4-klór-fenol	408 (0,90)	372 (1,1)	390 (5,0)	648 (2,0)	525 (4,4)	587 (12)
2,4-diklór-fenol	18,7 (8,7)	19,0 (0,96)	18,9 (5,7)	67,2 (4,1)	64,3 (1,4)	65,8 (3,6)
2,6-diklór-fenol	1,39 (6,5)	1,54 (7,1)	1,46 (8,3)	11,3 (3,1)	12,9 (1,5)	12,1 (8,0)
2,4,6-triklór-fenol	4,27 (2,4)	4,35 (4,9)	4,31 (3,7)	9,79 (0,14)	11,5 (2,1)	10,6 (9,1)
2-nitro-fenol	6,76 (9,2)	6,06 (0,26)	6,41 (9,4)	14,1 (0,28)	11,9 (0,81)	13,0 (9,5)
4-nitro-fenol	2,68 (7,4)	2,42 (1,8)	2,55 (7,8)	2,48 (3,9)	1,95 (6,5)	2,22 (14)

Az előzetes mérések alapján bebizonyosodott, hogy a vezetékes ivóvíz szuszpendált lebegőanyag-tartalma elhanyagolható, ezért a vizsgált vegyületek koncentrációját csak az oldatfázisban határoztam meg. A módszer reprodukálhatóságát ugyanazon mintából vett 2 különböző mintatérfogat (5 L, 10 L) párhuzamos elemzésével határoztam meg: a mért koncentrációk RSD %-értékei a 2013 októberi ivóvízminta esetében 0,14-12 % között, a novemberi minta esetében pedig 3,6-21% között voltak.

A vizsgált vezetékes ivóvízmintákban összesen 9 fenolszármazékot lehetett kimutatni: klór-fenolokat (2-KF, 4-KF, 2,4-diKF, 2,6-diKF, 2,4,6-triKF), 2-metil-fenolt, 2,4-dimetil-fenolt, 2-nitro-fenolt és 4-nitro-fenolt. A 2013 novemberi ivóvízminta kromatogramja látható a 12. ábrán.

**12. ábra** Vezetékes ivóvízminta (2013 november, 5 L) méréséhez tartozó kromatogramok (műveleti üres: 1. kromatogram; standard: 2. kromatogram; ivóvízminta: 3. kromatogram)



**Jelölések:** a kromatogramokon látható vegyületek (TMS-származékokként mérve): 2-metil-fenol (1), 4-metil-fenol (2), 2-klór-fenol (3), 4-klór-fenol (4), 2,6-diklór-fenol (5), 2,4-diklór-fenol (6), 2-nitro-fenol (7), 2,4,6-triklór-fenol (8), 4-nitro-fenol (9); \*: a csillaggal jelölt vegyület egy nem vizsgált metil-fenol izomer lehet

Az eredmények alapján az általam vizsgált vezetékes ivóvízminta legfontosabb fenolszennyezői a különböző klór-fenolok voltak, melyek a mintákban kimutatott fenolszármazékok összkoncentrációjának átlagosan 87 %-át adták. A klór-fenolok jelenlétének egy lehetséges oka a vezetékes ivóvíz nátrium-hipokloritos fertőtlenítése: mint már a 2.2.3. fejezetben említettem, egyes – modelloldatok vizsgálatán alapuló – kutatások szerint ezek a vegyületek az eljárás során a fenolból keletkezhetnek [100,101].

Az általam mért koncentrációk összehasonlítása más ivóvízmintákra kapott értékekkel nehézségekbe ütközik, mivel egyelőre kevés irodalmi adat áll rendelkezésre ebben a témában. Egyes kutatók néhány ng/L koncentrációban különböző klór-fenolokat mutattak ki vezetékes ivóvízmintákban [102,103]. A munkám során kapott koncentrációk több vegyületre is (2-KF, 4-KF) jelentősen meghaladták ezt a tartományt.

## 6. Összefoglalás

Napjaink egyik legfontosabb globális környezetvédelmi gondja a mérgező szerves vegyületek széleskörű elterjedtsége a vízi környezetben. A felszíni vizekben előforduló szerves szennyező anyagok nagy csoportját a fenol különböző – részben antropogén eredetű – származékai alkotják, melyek egy részéről bebizonyosodott, hogy a vízi élővilág egyes tagjaira toxikusak.

Annak érdekében, hogy az eddiginél pontosabb képet kaphassunk a fenolszármazékok jelenlétéről a vízi környezetben, célul tűztam ki egy olyan gázkromatográfiás-tandem tömegspektrometriás, az oldatfázis szilárdfázisú extrakciójára és a szuszpendált lebegőanyag ultrahanggal segített oldószeres extrakciójára épülő analitikai módszer fejlesztését, mely 26 fenolszármazék egyidejű elemzésére különböző vízminták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában egyaránt alkalmas.

Az eljárás fejlesztése során meghatároztam a vizsgált vegyületek trimetil-szilil (TMS) és terc-butil-dimetil-szilil (tBDMS) származékainak szelektív fragmentum ionjait, majd származékképzési tanulmányt készítettem öt szililező reagenssel a fenolokra elérhető érzékenység összehasonlítása céljából. A megfelelő származékképző reagens (hexametildiszilazán) kiválasztását követően tandem-tömegspektrometriás meghatározási módszert fejlesztettem a vizsgált vegyületek TMS-származékainak analizésére, majd meghatároztam az eljárás analitikai teljesítményjellemzőit, köztük a linearitást, a meghatározási határokat, valamint a szilárdfázisú és az ultrahanggal segített extrakció hatékonyságát.

Az optimált analitikai módszerrel a Balaton-víz, a Duna-víz, tisztítatlan és tisztított szennyvizek, valamint vezetékes ivóvíz fenoltartalmát elemeztem. A minták oldatfázisában és szuszpendált lebegőanyagában 2-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2-klór-, 4-klór-, 2,4-diklór-, 2,6-diklór-, 2,4,6-triklór-, pentaklór-, 2-nitro-, 4-nitro-, 4-n-oktil- és 4-n-nonil-fenolt, 4-nonil-fenol izomereket, valamint triklozánt és biszfenol-A-t mértem 1,87-13067 ng/L koncentrációban. A Balaton-vízben, a Duna-vízben, valamint a tisztítatlan és tisztított szennyvizekben azonosított fenolszármazékok összkoncentrációjának rendre 5 %, 57 %, 84 % és 29 %-a az SPM-ben volt.

A vizsgált Balaton-víz, a Duna-víz, valamint a tisztítatlan és tisztított szennyvízminták oldatfázisának és szuszpendált lebegőanyagának fenolszármazék-tartalma alapján megállapítható, hogy a környezeti vizek szuszpendált lebegőanyaga a vízminták fontos összetevője, elemzése elengedhetetlen e szennyezők vízi környezetbeni mennyiségi megoszlásának ismeretéhez.



## 7. Summary

One of the most important global environmental issues of our day is the ubiquitous presence of toxic organic compounds in the aquatic environment. Among the pollutants of particular concern are anthropogenic phenolic substances due to their potential toxicity to aquatic organisms.

To gain more information on the degree of phenolic pollution in environmental waters, I developed a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method based on solid-phase and ultrasound-assisted solvent extraction, capable of the simultaneous analysis of 26 phenolic substances in the dissolved phase and suspended particulate matter (SPM) of water samples of different origin.

As the first step of the method development procedure, I studied the fragmentation of the phenolic compounds' trimethylsilyl (TMS) and tert-butyldimethylsilyl (tBDMS) derivatives in order to identify their selective fragment ions (SFIs). After the fragmentation study, I compared the responses of the derivatives obtained with 5 different derivatization reagents and selected hexamethyldisilazane as the most appropriate one. As the final step, I developed a tandem mass spectrometric method for the analysis of the target compounds' TMS derivatives, and defined the method performance characteristics, such as the linearity, the limits of quantification, and the efficiency of the solid-phase and ultrasonic extraction protocols.

I employed the optimized method for the analysis of phenolic compounds in Lake Balaton water, Danube River water, influent and effluent wastewater, and tap water. In the dissolved phase and SPM of the water samples I was able to detect 2-methylphenol, 4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 4-n-octylphenol, 4-n-nonylphenol, 4-nonylphenol isomers, triclosan and bisphenol-A, in the 1,87-13067 ng/L concentration range. In Lake Balaton water, Danube River water, influent and effluent wastewater 5 %, 57 %, 84 %, and 29 % of the total measured phenolic content was bound to the suspended particulate matter of the samples, respectively.

As certain compounds were found partially or exclusively adsorbed to the SPM, the results underline the importance of regarding the suspended particulate matter as an integral part of water samples in water quality evaluation studies.

## Irodalomjegyzék

- [1] M. Gavrilesu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol.* 32 (2015) 147.
- [2] W. Zhong, D. Wang, X. Xu. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. *J. Hazard. Mater.* 217–218 (2012) 286.
- [3] M. Czaplicka. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total Environ.* 322 (2004) 21.
- [4] A.O. Olaniran, E.O. Igbinsosa. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere* 83 (2011) 1297.
- [5] W. Giger, F.L.P. Gabriel, N. Jonkers, F.E. Wettstein, H.-P.E. Kohler. Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 367 (2009) 3941.
- [6] J. Li, M. Ma, Z. Wang. In vitro profiling of endocrine disrupting effects of phenols. *Toxicol. in Vitro* 24 (2010) 201.
- [7] T.T. Schug, A. Janesick, B. Blumberg, J.J. Heindel. Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 127 (2011) 204.
- [8] V. Aruoja, M. Sihtmäe, H.-C. Dubourguier, A. Kahru. Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and bacteria *Vibrio fischeri*: Comparison with published data and QSARs. *Chemosphere* 84 (2011) 1310.
- [9] J. Zhang, H. Shen, X. Wang, J. Wu, Y. Xue. Effects of chronic exposure of 2,4-dichlorophenol on the antioxidant system in liver of freshwater fish *Carassius auratus*. *Chemosphere* 55 (2004) 167.
- [10] U.G. Ahlborg, T.M. Thunberg, H.C. Spencer. Chlorinated Phenols: Occurrence, Toxicity, Metabolism, And Environmental Impact. *Crit. Rev. Toxicol.* 7 (1980) 1.
- [11] G.-G. Ying, B. Williams, R. Kookana. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review. *Environ. Int.* 28 (2002) 215.

- [12] V.K. Sharma, G.A. Anquandah, R.A. Yngard, H. Kim, J. Fekete, K. Bouzek, A.K. Ray, D. Golovko. Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: a review on occurrence, fate, and treatment. *J. Environ. Sci. Heal. A* 44 (2009) 423.
- [13] A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, J.N. Lester. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ. Int.* 34 (2008) 1033.
- [14] J. Michałowicz. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37 (2014) 738.
- [15] USA Code of Federal Regulations, 40, Appendix A to part 423; hozzáférés: 2015.05.22.
- [16] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council, amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC
- [17] N. Jonkers, R.W.P.M. Laane, C. de Graaf, P. de Voogt. Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuar. Coast. Shelf S.* 62 (2005) 141.
- [18] O.P. Heemken, H. Reincke, B. Stachel, N. Theobald. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* 45 (2001) 245.
- [19] W.-Y. Shiu, K.-C. Ma, D. Varhaníčková, D. Mackay. Chlorophenols and alkylphenols: A review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment. *Chemosphere* 29 (1994) 1155.
- [20] U.S. National Library of Medicine, Toxicology Data Network, Hazardous Substances Data Bank; hozzáférés: 2015.03.06.
- [21] E.P. Serjeant, B. Dempsey. Ionisation constants of organic acids in aqueous solution, Pergamon Press, 1979.
- [22] C. Hansch, A. Leo, D.H. Hoekman, Exploring QSAR: Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, American Chemical Society, 1995.
- [23] R. Kühne, R.U. Ebert, F. Kleint, G. Schmidt, G. Schüürmann. Group contribution methods to estimate water solubility of organic chemicals. *Chemosphere* 30 (1995) 2061.
- [24] V. Makovskaya, J.R. Dean, W.R. Tomlinson, M. Comber. Octanol-water partition coefficients of substituted phenols and their correlation with molecular descriptors. *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 193.

- [25] [http://www.epa.gov/hpvis/hazchar/Category\\_Alkylphenols\\_Sept2009.pdf](http://www.epa.gov/hpvis/hazchar/Category_Alkylphenols_Sept2009.pdf); letöltve: 2015.03.18.
- [26] I. Gultekin, G. Tezcanli-Guyer, N.H. Ince. Degradation of 4-n-nonylphenol in Water by 20 kHz Ultrasound. *J. Adv. Oxid. Technol.* 12 (2009) 105.
- [27] <http://echa.europa.eu/documents/10162/16559221-1576-43d6-8306-228357265f34>; letöltve: 2015.03.18.
- [28] The Merck Index: an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 14th Edition. Merck Inc., Whitehouse Station/Rahway, New Jersey, October 2006.
- [29] I. González-Mariño, J.B. Quintana, I. Rodríguez, S. Schrader, M. Moeder. Fully automated determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in wastewater by microextraction by packed sorbents and gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 684 (2011) 59.
- [30] G. Zeng, C. Zhang, G. Huang, J. Yu, Q. Wang, J. Li, B. Xi, H. Liu. Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere* 65 (2006) 1490.
- [31] A. Shareef, M.J. Angove, J.D. Wells, B.B. Johnson. Aqueous Solubilities of Estrone, 17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, and Bisphenol A. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 879.
- [32] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 219.
- [33] J.M. Sanders, J.R. Bucher, J.C. Peckham, G.E. Kissling, M.R. Hejtmancik, R.S. Chhabra. Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice. *Toxicology* 257 (2009) 33.
- [34] P.K. Arora, A. Srivastava, V.P. Singh. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. *J. Hazard. Mater.* 266 (2014) 42.
- [35] K. Komarek, M. Safarikova, T. Hubka, I. Safarik, M. Kandelova, H. Kujalova. Extraction of Alkylphenols and Nonylphenol Mono- and Diethoxylates from Water Using Magnetically Modified Adsorbents. *Chromatographia* 69 (2009) 133.
- [36] Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council
- [37] Y.-Z. Ren, M. Franke, F. Anschuetz, B. Ondruschka, A. Ignaszak, P. Braeutigam. Sonoelectrochemical degradation of triclosan in water. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 2020.

- [38] Y.Q. Huang, C.K.C. Wong, J.S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, M.H. Wong. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environ. Int.* 42 (2012) 91.
- [39] <http://www.redorbit.com/news/science/1113120695/global-bpa-production-to-exceed-54-mln-tonnes-by-2015/>, letöltve: 2015.03.26.
- [40] D.A.L. Vignati, S. Valsecchi, S. Polesello, L. Patrolecco, J. Dominik. Pollutant partitioning for monitoring surface waters. *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 159.
- [41] European Commission. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC)-Guidance Document No. 25. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota, 2010.
- [42] T. Isobe, H. Nishiyama, A. Nakashima, H. Takada. Distribution and Behavior of Nonylphenol, Octylphenol, and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their Association with Aquatic Particles and Sedimentary Distributions. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1041.
- [43] A.C. Johnson, H.R. Aerni, A. Gerritsen, M. Gibert, W. Giger, K. Hylland, M. Jürgens, T. Nakari, A. Pickering, M.J.F. Suter, A. Svenson, F.E. Wettstein. Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Res.* 39 (2005) 47.
- [44] A.D. Vethaak, J. Lahr, S.M. Schrap, A.C. Belfroid, G.B.J. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A.S. Bulder, G.C.M. Grinwis, R.V. Kuiper, J. Legler, T.A.J. Murk, W. Peijnenburg, H.J.M. Verhaar, P. de Voogt. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere* 59 (2005) 511.
- [45] R. Cespedes, S. Lacorte, A. Ginebreda, D. Barcelo. Occurrence and fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage treatment plants and impact on receiving waters along the Ter River (Catalonia, NE Spain). *Environ. Pollut.* 153 (2008) 384.
- [46] C. Höhne, W. Püttmann. Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol, and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15 (2008) 405.

- [47] A.S. Stasinakis, G. Gatidou, D. Mamais, N.S. Thomaidis, T.D. Lekkas. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Res.* 42 (2008) 1796.
- [48] A. Arditoglou, D. Voutsas. Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010) 529.
- [49] W. Zhong, D. Wang, X. Xu, B. Wang, Q. Luo, S. Senthil Kumaran, Z. Wang. A gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 50 phenols in wastewater using deconvolution technology. *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 275.
- [50] M. Gorga, M. Petrovic, D. Barceló. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1295 (2013) 57.
- [51] O.O. Olujimi, O.S. Fatoki, J.P. Odendaal, A.P. Daso. Chemical monitoring and temporal variation in levels of endocrine disrupting chemicals (priority phenols and phthalate esters) from selected wastewater treatment plant and freshwater systems in Republic of South Africa. *Microchem. J.* 101 (2012) 11.
- [52] H.W. Chen, C.H. Liang, Z.M. Wu, E.E. Chang, T.F. Lin, P.C. Chiang, G.S. Wang. Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan. *Sci. Total Environ.* 449 (2013) 20.
- [53] J.A. Padilla-Sánchez, P. Plaza-Bolaños, R. Romero-González, N. Barco-Bonilla, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich. Simultaneous analysis of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in wastewater effluents, using solid phase extraction and further determination by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta* 85 (2011) 2397.
- [54] E. Carmona, V. Andreu, Y. Picó. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Sci. Total Environ.* 484 (2014) 53.
- [55] D.C. McAvoy, B. Schatowitz, M. Jacob, A. Hauk, W.S. Eckhoff. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ. Toxicol. Chem.* 21 (2002) 1323.

- [56] X. Chen, J. Richard, Y. Liu, E. Dopp, J. Tuerk, K. Bester. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 46 (2012) 2247.
- [57] A.K. Choudhary, S. Kumar, C. Sharma. Removal of chlorophenolics from pulp and paper mill wastewater through constructed wetland. *Water Environ. Res* 85 (2013) 54.
- [58] A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, R. Rydlichowski, Z. Łukaszewski. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area. *Chemosphere* 75 (2009) 513.
- [59] C. Schummer, C. Groff, J. Al Chami, F. Jaber, M. Millet. Analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of France. *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 5637.
- [60] W. Schüssler, L. Nitschke. Nitrophenols in precipitation. *Chemosphere* 42 (2001) 277.
- [61] E. Fries, W. Püttmann. Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow. *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2013.
- [62] Z. Li, M. Gibson, C. Liu, H. Hu. Seasonal variation of nonylphenol concentrations and fluxes with influence of flooding in the Daliao River Estuary, China. *Environ. Monit. Assess.* 185 (2013) 5221.
- [63] S. Morales, P. Canosa, I. Rodríguez, E. Rubí, R. Cela. Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments. *J. Chromatogr. A* 1082 (2005) 128.
- [64] D.W. McLeese, V. Zitko, D.B. Sergeant, L. Burrige, C.D. Metcalfe. Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere* 10 (1981) 723.
- [65] G.W. Holcombe, G.L. Phipps, M.L. Knuth, T. Felhaber. The acute toxicity of selected substituted phenols, benzenes and benzoic acid esters to fathead minnows *Pimephales promelas*. *Environ. Pollut. A* 35 (1984) 367.
- [66] J. Paasivirta, K. Heinola, T. Humpi, A. Karjalainen, J. Knuutinen, K. Maentykoski, R. Pauku, T. Piilola, K. Surma-Aho, J. Tarhanen, L. Welling, H. Vihonen. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in environment. *Chemosphere* 14 (1985) 469.

- [67] Å. Granmo, R. Ekelund, K. Magnusson, M. Berggren. Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel (*Mytilus edulis* L.). *Environ. Pollut.* 59 (1989) 115.
- [68] S. Jobling, J.P. Sumpter. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* 27 (1993) 361.
- [69] S. Jobling, J.P. Sumpter, D. Sheahan, J.A. Osborne, P. Matthiessen. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 194.
- [70] S. Takayanagi, T. Tokunaga, X. Liu, H. Okada, A. Matsushima, Y. Shimohigashi. Endocrine disruptor bisphenol A strongly binds to human estrogen-related receptor  $\gamma$  (ERR $\gamma$ ) with high constitutive activity. *Toxicol. Lett.* 167 (2006) 95.
- [71] WHO, International programme on chemical safety - Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors; letöltve: 2015.04.01.
- [72] D. Miller, B.B. Wheals, N. Beresford, J.P. Sumpter. Estrogenic activity of phenolic additives determined by an in vitro yeast bioassay. *Environ. Health Perspect.* 109 (2001) 133.
- [73] M. Ahel, J. McEvoy, W. Giger. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollut.* 79 (1993) 243.
- [74] T. Mayer, D. Bennie, F. Rosa, G. Rekas, V. Palabrica, J. Schachtschneider. Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada. *Environ. Pollut.* 147 (2007) 683.
- [75] J. Liu, R. Wang, B. Huang, C. Lin, Y. Wang, X. Pan. Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Dianchi Lake, China. *Environ. Pollut.* 159 (2011) 2815.
- [76] C.-C. Lee, L.-Y. Jiang, Y.-L. Kuo, C.-Y. Chen, C.-Y. Hsieh, C.-F. Hung, C.-J. Tien. Characteristics of nonylphenol and bisphenol A accumulation by fish and implications for ecological and human health. *Sci. Total Environ.* 502 (2015) 417.
- [77] J.P. Sumpter, A.C. Johnson. 10th Anniversary Perspective: Reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). *J. Environ. Monit.* 10 (2008) 1476.



- [78] U. Bolz, H. Hagenmaier, W. Körner. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environ. Pollut.* 115 (2001) 291.
- [79] <http://www.icpdr.org/main/activities-projects/joint-danube-survey-1>, letöltve: 2015.04.02.
- [80] Z. Li, D. Li, J.-R. Oh, J.-G. Je. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea. *Chemosphere* 56 (2004) 611.
- [81] L. Patrolecco, S. Capri, S. Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello, S. Valsecchi. Partition of Nonylphenol and Related Compounds Among Different Aquatic Compartments in Tiber River (Central Italy). *Water, Air, Soil Pollut.* 172 (2006) 151.
- [82] X. Jin, G. Jiang, G. Huang, J. Liu, Q. Zhou. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography–mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere* 56 (2004) 1113.
- [83] W.C. Chau, J.-l. Wu, Z. Cai. Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere* 73 (2008) S13.
- [84] A. Arditoglou, D. Voutsas. Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15 (2008) 228.
- [85] J. Gao, L. Liu, X. Liu, H. Zhou, S. Huang, Z. Wang. Levels and spatial distribution of chlorophenols – 2,4-Dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China. *Chemosphere* 71 (2008) 1181.
- [86] [http://www.icpdr.org/jds/files/ICPDR\\_Technical\\_Report\\_for\\_web\\_low\\_corrected.pdf](http://www.icpdr.org/jds/files/ICPDR_Technical_Report_for_web_low_corrected.pdf); letöltve: 2015.04.03.
- [87] V. Micić, T. Hofmann. Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environ. Pollut.* 157 (2009) 2759.
- [88] R. Loos, G. Locoro, S. Contini. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Res.* 44 (2010) 2325.
- [89] W. Zhong, D. Wang, X. Xu, Q. Luo, B. Wang, X. Shan, Z. Wang. Screening level ecological risk assessment for phenols in surface water of the Taihu Lake. *Chemosphere* 80 (2010) 998.

- [90] X. Wang, L. Luo, G. Ouyang, L. Lin, N.F.Y. Tam, C. Lan, T. Luan. One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 6267.
- [91] J.-B. Baugros, C. Cren-Olivé, B. Giroud, J.-Y. Gauvrit, P. Lantéri, M.-F. Grenier-Loustalot. Optimisation of pressurised liquid extraction by experimental design for quantification of pesticides and alkyl phenols in sludge, suspended materials and atmospheric fallout by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4941.
- [92] C.-C. Lee, L.-Y. Jiang, Y.-L. Kuo, C.-Y. Hsieh, C.S. Chen, C.-J. Tien. The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems. *Chemosphere* 91 (2013) 904.
- [93] K.K. Selvaraj, G. Shanmugam, S. Sampath, D.G. Joakim Larsson, B.R. Ramaswamy. GC–MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment. *Ecotox. Environ. Safe.* 99 (2014) 13.
- [94] Á. Kovács, M. Mörtl, A. Kende. Development and optimization of a method for the analysis of phenols and chlorophenols from aqueous samples by gas chromatography–mass spectrometry, after solid-phase extraction and trimethylsilylation. *Microchem. J.* 99 (2011) 125.
- [95] S. Esteban, M. Gorga, M. Petrovic, S. González-Alonso, D. Barceló, Y. Valcárcel. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 939.
- [96] [http://www.danubesurvey.org/sites/danubesurvey.org/files/nodes/documents/jds3\\_final\\_scientific\\_report\\_0.pdf](http://www.danubesurvey.org/sites/danubesurvey.org/files/nodes/documents/jds3_final_scientific_report_0.pdf); letöltve: 2015.04.02.
- [97] C. Philippat, M. Mortamais, C. Chevrier, C. Petit, A.M. Calafat, X. Ye, M.J. Silva, C. Brambilla, I. Pin, M.A. Charles, S. Cordier, R. Slama. Exposure to phthalates and phenols during pregnancy and offspring size at birth. *Environ. Health Perspect.* 120 (2012) 464.

- [98] M. Chen, R. Tang, G. Fu, B. Xu, P. Zhu, S. Qiao, X. Chen, B. Xu, Y. Qin, C. Lu, B. Hang, Y. Xia, X. Wang. Association of exposure to phenols and idiopathic male infertility. *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 115.
- [99] J.R. Rochester. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reprod. Toxicol.* 42 (2013) 132.
- [100] F. Ge, L. Zhu, H. Chen. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water. *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 99.
- [101] F. Ge, L. Zhu, J. Wang. Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination* 225 (2008) 156.
- [102] J. Ruiz-Jiménez, M.D. Luque de Castro. In-column micro-high-performance liquid chromatographic concentration-separation prior to ultraviolet detection for the determination of chlorophenols in water samples. *J. Chromatogr. A* 1174 (2007) 78.
- [103] L. Maggi, A. Zalacain, V. Mazzoleni, G.L. Alonso, M.R. Salinas. Comparison of stir bar sorptive extraction and solid-phase microextraction to determine halophenols and haloanisoles by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. *Talanta* 75 (2008) 753.
- [104] Council Directive 98/83/EC
- [105] G. Hanke, G. Mariani, S. Comero, R. Loos, G. Bidoglio, S. Polesello, S. Valsecchi, M. Rusconi, J. Wollgast, J. Castro-Jiménez, L. Patrolecco, N. Ademollo. Chemical-monitoring on-site exercises to harmonize analytical methods for priority substances in the European Union. *Trends Anal. Chem.* 36 (2012) 25.
- [106] R. Loos, J. Wollgast, J. Castro-Jiménez, G. Mariani, T. Huber, G. Locoro, G. Hanke, G. Umlauf, G. Bidoglio, P. Hohenblum, W. Moche, S. Weiss, H. Schmid, F. Leiendecker, T. Ternes, A.N. Ortega, A. Hildebrandt, D. Barceló, P. Lepom, I. Dimitrova, O. Nitcheva, S. Polesello, S. Valsecchi, S. Boutrup, O. Sortkjaer, R. de Boer, J. Staeb. Laboratory intercomparison study for the analysis of nonylphenol and octylphenol in river water. *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 89.
- [107] Commission directive 2009/90/EC
- [108] P. de Moraes, T. Stoichev, M.C.P. Basto, M.T.S.D. Vasconcelos. Extraction and preconcentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. *Talanta* 89 (2012) 1.

- [109] T. Vega Morales, M.E. Torres Padrón, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez. Determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in liquid and solid samples. *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 1186.
- [110] C. Mahugo Santana, Z. Sosa Ferrera, M. Esther Torres Padrón, J. Juan Santana Rodríguez. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. *Molecules* 14 (2009) 298.
- [111] M.C. Quintana, L. Ramos. Sample preparation for the determination of chlorophenols. *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 418.
- [112] I. Rodríguez, M.P. Llompарт, R. Cela. Solid-phase extraction of phenols. *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 291.
- [113] M. Noestheden, D. Noot, R. Hindle. Fast, extraction-free analysis of chlorinated phenols in well water by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1263 (2012) 68.
- [114] H.-X. Wang, Y. Zhou, Q.-W. Jiang. Simultaneous screening of estrogens, progestogens, and phenols and their metabolites in potable water and river water by ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Microchem. J.* 100 (2012) 83.
- [115] C. Hu, B. Chen, M. He, B. Hu. Amino modified multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 1300 (2013) 165.
- [116] M. Mei, X. Huang, J. Yu, D. Yuan. Sensitive monitoring of trace nitrophenols in water samples using multiple monolithic fiber solid phase microextraction and liquid chromatographic analysis. *Talanta* 134 (2015) 89.
- [117] N. Jonkers, R.W.P.M. Laane, P. de Voogt. Fate of Nonylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in Two Dutch Estuaries: Evidence of Biodegradation in the Field. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 321.
- [118] R. Loos, G. Hanke, G. Umlauf, S.J. Eisenreich. LC–MS–MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. *Chemosphere* 66 (2007) 690.
- [119] A. Jahnke, J. Gandrass, W. Ruck. Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid

- chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1035 (2004) 115.
- [120] M. Saraji, M. Marzban. Determination of 11 priority pollutant phenols in wastewater using dispersive liquid—liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography—diode-array detection. *Anal Bioanal Chem* 396 (2010) 2685.
- [121] Y.K.K. Koh, T.Y. Chiu, A.R. Boobis, E. Cartmell, S.J.T. Pollard, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. A sensitive and robust method for the determination of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic acids and their transformation in a trickling filter wastewater treatment plant. *Chemosphere* 73 (2008) 551.
- [122] T. Vega-Morales, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and 17 $\beta$ -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 701.
- [123] I. Turnes, I. Rodríguez, C.M. García, R. Cela. Determination of chlorophenols in drinking water with high resolution gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 743 (1996) 283.
- [124] T. Heberer, H.-J. Stan. Detection of more than 50 substituted phenols as their t-butyltrimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 341 (1997) 21.
- [125] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck. Optimizing gas chromatographic–mass spectrometric analysis of selected pharmaceuticals and endocrine-disrupting substances in water using factorial experimental design. *J. Chromatogr. A* 1148 (2007) 65.
- [126] H. Faraji, M.S. Tehrani, S.W. Husain. Pre-concentration of phenolic compounds in water samples by novel liquid–liquid microextraction and determination by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 8569.
- [127] J.L. Pérez Pavón, A.M. Casas Ferreira, M.E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero. Use of a programmed temperature vaporizer and an in situ derivatization reaction to improve sensitivity in headspace-gas chromatography. Application to the analysis of chlorophenols in water. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1192.

- [128] L. Elci, N. Kolbe, S.G. Elci, J.T. Anderson. Solid phase extractive preconcentration coupled to gas chromatography–atomic emission detection for the determination of chlorophenols in water samples. *Talanta* 85 (2011) 551.
- [129] M. Schellin, P. Popp. Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 1072 (2005) 37.
- [130] H. Bagheri, A. Saber, S.R. Mousavi. Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1046 (2004) 27.
- [131] M. Saraji, M. Bakhshi. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography–mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 1098 (2005) 30.
- [132] J.-L. Zhao, G.-G. Ying, L. Wang, J.-F. Yang, X.-B. Yang, L.-H. Yang, X. Li. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 962.
- [133] R. Liu, J.L. Zhou, A. Wilding. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1022 (2004) 179.
- [134] M. Kawaguchi, N. Sakui, N. Okanouchi, R. Ito, K. Saito, H. Nakazawa. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of alkylphenols in water samples by thermal desorption with in tube silylation and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1062 (2005) 23.
- [135] M. Kawaguchi, K. Inoue, M. Yoshimura, N. Sakui, N. Okanouchi, R. Ito, Y. Yoshimura, H. Nakazawa. Trace analysis of phenolic xenoestrogens in water samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1041 (2004) 19.
- [136] P.M. Hoai, S. Tsunoi, M. Ike, Y. Kuratani, K. Kudou, P.H. Viet, M. Fujita, M. Tanaka. Simultaneous determination of degradation products of nonylphenol polyethoxylates and their halogenated derivatives by solid-phase extraction and gas

- chromatography–tandem mass spectrometry after trimethylsilylation. *J. Chromatogr. A* 1020 (2003) 161.
- [137] A. Hibberd, K. Maskaoui, Z. Zhang, J.L. Zhou. An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment. *Talanta* 77 (2009) 1315.
- [138] J.B. Quintana, R. Rodil, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction–liquid desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1174 (2007) 27.
- [139] J. Regueiro, E. Becerril, C. Garcia-Jares, M. Llompart. Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4693.
- [140] O. Ballesteros, A. Zafra, A. Navalón, J.L. Vilchez. Sensitive gas chromatographic–mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphenols, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples. *J. Chromatogr. A* 1121 (2006) 154.
- [141] M.J. Gómez, A. Agüera, M. Mezcua, J. Hurtado, F. Mocholí, A.R. Fernández-Alba. Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography–tandem mass spectrometry in wastewater. *Talanta* 73 (2007) 314.
- [142] U. Bolz, W. Körner, H. Hagenmaier. Development and validation of a GC/MS method for determination of phenolic xenoestrogens in aquatic samples. *Chemosphere* 40 (2000) 929.
- [143] G. Gatidou, N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, T.D. Lekkas. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1138 (2007) 32.
- [144] MSZ EN 12673:2000
- [145] ISO 18857-2:2009
- [146] M. Jin, Y. Yang. Simultaneous determination of nine trace mono- and dichlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 566 (2006) 193.

- [147] A.A. Mart'ianov, B.B. Dzantiev, A.V. Zherdev, S.A. Eremin, R. Cespedes, M. Petrovic, D. Barcelo. Immunoenzyme assay of nonylphenol: study of selectivity and detection of alkylphenolic non-ionic surfactants in water samples. *Talanta* 65 (2005) 367.
- [148] S. Morales, R. Cela. Highly selective and efficient determination of US Environmental Protection Agency priority phenols employing solid-phase extraction and non-aqueous capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 896 (2000) 95.
- [149] X. Song, W.L. Budde. Determination of chlorinated acid herbicides and related compounds in water by capillary electrophoresis–electrospray negative ion mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 829 (1998) 327.
- [150] O. Jáuregui, E. Moyano, M.T. Galceran. Capillary electrophoresis–electrospray ion-trap mass spectrometry for the separation of chlorophenols. *J. Chromatogr. A* 896 (2000) 125.
- [151] M. Coquery, A. Morin, A. Bécue, B. Lepot. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 117.
- [152] A.M. Comerton, R.C. Andrews, D.M. Bagley, Practical overview of analytical methods for endocrine-disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater. *Phil. Trans. R. Soc. A* 367 (2009) 3923.
- [153] T.J. Boyd. Identification and quantification of mono-, di- and trihydroxybenzenes (phenols) at trace concentrations in seawater by aqueous acetylation and gas chromatographic—mass spectrometric analysis. *J. Chromatogr. A* 662 (1994) 281.
- [154] C.-Y. Tsai, G.-R. Her. Capillary zone electrophoresis /electrospray mass spectrometry of priority phenols. *J. Chromatogr. A* 743 (1996) 315.
- [155] I. Boldizsár, Z. Füzfai, I. Molnár-Perl. Characteristic fragmentation patterns of trimethylsilyl and trimethylsilyl-oxime derivatives of plant disaccharides as obtained by gas chromatography coupled to ion-trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7864.
- [156] N. Andrási, A. Helenkár, G. Záray, A. Vasanits, I. Molnár-Perl. Derivatization and fragmentation pattern analysis of natural and synthetic steroids, as their trimethylsilyl (oxime) ether derivatives by gas chromatography mass spectrometry:



- Analysis of dissolved steroids in wastewater samples. *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 1878.
- [157] N. Andrási, A. Helenkár, A. Vasanits-Zsigrai, G. Záray, I. Molnár-Perl. The role of the acquisition methods in the analysis of natural and synthetic steroids and cholic acids by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 8264.
- [158] N. Andrási, B. Molnár, B. Dobos, A. Vasanits-Zsigrai, G. Záray, I. Molnár-Perl. Determination of steroids in the dissolved and in the suspended phases of wastewater and Danube River samples by gas chromatography, tandem mass spectrometry. *Talanta* 115 (2013) 367.
- [159] Y. Takahashi, T. Higuchi, O. Sekiguchi, M. Ubukata, S. Tajima. Unimolecular hydrogen chloride loss from the molecular ions of chlorophenols. A ‘ring-walk’ mechanism for a chlorine ion. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13 (1999) 393.
- [160] T.F. Wheeler, J.R. Heim, M.R. LaTorre, A.B. Janes. Mass Spectral Characterization of p-Nonylphenol Isomers Using High-Resolution Capillary GC—MS. *J. Chromatogr. Sci.* 35 (1997) 19.
- [161] M. Moeder, C. Martin, J. Harynuk, T. Górecki, R. Vinken, P.F.X. Corvini. Identification of isomeric 4-nonylphenol structures by gas chromatography–tandem mass spectrometry combined with cluster analysis. *J. Chromatogr. A* 1102 (2006) 245.
- [162] M. Moeder, C. Martin, D. Schlosser, J. Harynuk, T. Górecki. Separation of technical 4-nonylphenols and their biodegradation products by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1107 (2006) 233.
- [163] C. Schummer, O. Delhomme, B.M.R. Appenzeller, R. Wennig, M. Millet. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta* 77 (2009) 1473.
- [164] H.L. Nguyen, M. Leermakers, J. Osán, S. Török, W. Baeyens. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Sci. Total Environ.* 340 (2005) 213.
- [165] J. Hlavay, K. Polyák. Chemical Speciation of Elements in Sediment Samples Collected at Lake Balaton. *Microchem. J.* 58 (1998) 281.

- [166] M. Weisz, K. Polyák, J. Hlavay. Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at Lake Balaton and its catchment area. *Microchem. J.* 67 (2000) 207.
- [167] H.L. Nguyen, M. Leermakers, S. Kurunczi, L. Bozo, W. Baeyens. Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary. *Sci. Total Environ.* 340 (2005) 231.
- [168] G. Kiss, A. Gelencsér, Z. Krivácsy, J. Hlavay. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *J. Chromatogr. A* 774 (1997) 349.
- [169] E. Maloschik, A. Ernst, G. Hegedűs, B. Darvas, A. Székács. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchem. J.* 85 (2007) 88.
- [170] G.P. Patil, Composite sampling. *Encyclopedia of Environmetrics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [171] V. Jálová, B. Jarošová, L. Bláha, J.P. Giesy, T. Ocelka, R. Grabic, J. Jurčíková, B. Vrana, K. Hilscherová. Estrogen-, androgen- and aryl hydrocarbon receptor mediated activities in passive and composite samples from municipal waste and surface waters. *Environ. Int.* 59 (2013) 372.
- [172] N. Domínguez-Morueco, S. González-Alonso, Y. Valcárcel. Phthalate occurrence in rivers and tap water from central Spain. *Sci. Total Environ.* 500–501 (2014) 139.
- [173] W.A.H. Asman, A. Jørgensen, R. Bossi, K.V. Vejrup, B. Bügel Mogensen, M. Glasius. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere* 59 (2005) 1023.
- [174] K. Quednow, W. Püttmann. Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16 (2009) 630.
- [175] A. Bergé, M. Cladière, J. Gasperi, A. Coursimault, B. Tassin, R. Moilleron. Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3798.

## **Az értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények**

1. *Analysis of phenolic compounds in the dissolved and suspended phases of Lake Balaton water by gas chromatography-tandem mass spectrometry*

T. Faludi, C. Balogh, Z. Serfőző, I. Molnár-Perl

Environmental Science and Pollution Research, IF: 2,757

DOI: 10.1007/s11356-015-4734-x, megjelenés alatt

2. *Identification, quantification and distribution of substituted phenols in the dissolved and suspended phases of water samples by gas chromatography tandem mass spectrometry: Derivatization, mass fragmentation and acquisition studies.*

T. Faludi, A. Vasanits-Zsigrai, Gy. Záray, I. Molnár-Perl,

Microchemical Journal 118, (2015) 45-54., IF: 3,583

DOI: 10.1016/j.microc.2014.07.015

3. *Systematic derivatization, mass fragmentation and acquisition studies in the analysis of chlorophenols, as their silyl derivatives by gas chromatography-mass spectrometry*

T. Faludi, N. Andrási, A. Vasanits-Zsigrai, Gy. Záray, I. Molnár-Perl,

Journal of Chromatography A 1302, (2013) 133-142., IF: 4,258

DOI: 10.1016/j.chroma.2013.06.004

## **A témában megjelent egyéb közlemények**

1. *Környezeti vizek szerves szennyezőinek azonosítása és meghatározása, trimetilszil (oxim) éter/észter származékokként, a gázkromatográfia-tömegspektrometria felhasználásával.*

Perlne Molnár Ibolya, Zsigrainé Vasanits Anikó, Sebők Ágnes, Helenkár András, Andrási Nóra, Faludi Tamás, Molnár Borbála, Záray Gyula

Magyar Kémiai Folyóirat 118. évfolyam, 2012, 2-4. szám, 55-64

## **Az értekezés témájában megtartott előadások**

1. *Fenolszármazékok meghatározása Balaton- és szennyvízmintákban trimetilszilil származékaikként, gázkromatográfia-tandem tömegspektrometria felhasználásával*

Faludi Tamás, Perlné Molnár Ibolya

III. Környezetkémiai Szimpózium, 2014. október 8-9., Lajosmizse

2. *Fenolszármazékok meghatározása trimetilszilil származékaikként, a gázkromatográfia-tandem tömegspektrometria felhasználásával*

Faludi Tamás, Perlné Molnár Ibolya

II. Környezetkémiai Szimpózium, 2013. október 10-11., Dobogókő

3. *Fenolszármazékok meghatározása trimetilszilil származékaikként, gázkromatográfia-tandem tömegspektrometria felhasználásával*

Faludi Tamás, Andrási Nóra, Zsigrainé Vasanits Anikó, Záray Gyula, Perlné Molnár Ibolya

56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2013. július 1-3., Veszprém

4. *Klórphenolok meghatározása vízmintákban trimetilszilil származékaikként, gázkromatográfia-tandem tömegspektrometria használatával*

Faludi Tamás, Andrási Nóra, Zsigrainé Vasanits Anikó, Záray Gyula, Perlné Molnár Ibolya

Elválasztástudományi Vándorgyűlés, 2012. november 7-9., Hajdúszoboszló

## **Az értekezés témájában bemutatott poszter**

1. *Simultaneous analysis of chlorophenols as their trimethylsilyl derivatives in drinking and river waters using gas chromatography-tandem mass spectrometry*

T. Faludi, N. Andrási, M. Vannai, A. Vasanits-Zsigray, Gy. Záray, I. Molnár-Perl

29th International Symposium on Chromatography, 2012. szeptember 9-13., Torún, Lengyelország